

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

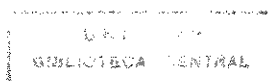
Dissertação Apresentada à
Faculdade de Engenharia Química
Como Requisito Parcial à Obtenção do
Título de Mestre em Engenharia Química

**Estudo do Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido
em Sistemas Modelo de Hidrocarbonetos
de Alto Peso Molecular**

Autor : Domingos Sávio Giordani

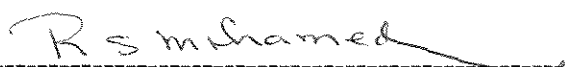
Orientador : Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed

Maio, 1996

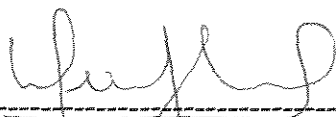


6560796

Dissertação defendida e aprovada, em 23 de Maio de 1996, pela Banca Examinadora constituída pelos professores:

Handwritten signature of Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed in cursive script.

PROF. DR. RAHOMA SADEG MOHAMED

Handwritten signature of Prof. Dr. Denis José Schiozer in cursive script.

PROF. DR. DENIS JOSÉ SCHIOZER

Handwritten signature of Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana in cursive script.

PROF. DR. CESAR COSTAPINTO SANTANA

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo Eng. Domingos Sávio Giordani e aprovada pela banca examinadora em 23 de maio de 1996.

R. S. Mohamed

Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohaned

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Rahoma pela amizade, orientação e dedicação constante e incansável, fundamental para a qualidade do trabalho;

Aos Professores Doutores César Costapinto Santana e Celso Arruda por cederem o laboratório de Engenharia de Petróleo e os equipamentos necessários para os ensaios reológicos;

Ao Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano da Faculdade de Engenharia de Alimentos pela oportunidade de realizar os testes de Ressonância Magnética Nuclear;

À PETROBRAS, que através do CENPES/DILOT/SETRAF, nas pessoas do Dr. Gaspar Gonzáles Maldonado, Lenise e João cederam espaço para a realização dos ensaios de DSC, com grande espírito de colaboração e amizade;

À Faculdade de Engenharia Química de Lorena pela oportunidade e confiança na realização do trabalho;

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, cooperaram para que o término deste trabalho fosse possível.

NOMENCLATURA

C_p - Capacidade Calorífica
f - Fugacidade
G - Energia Livre de Gibbs
h - Calor Latente
H - Entalpia
ℓ - Fator de ajuste do Parâmetro de Solubilidade
K - Coeficiente de Equilíbrio entre Fases
P - Pressão
R - Constante Universal dos Gases
S - Entropia
T - Temperatura
U - Energia Interna
V - Volume
x - Fração Molar

Sobrescritos

s - Fase Sólida
l - Fase Líquida
f - Fusão

Subscritos

i - Componente
m - Mistura

Letras Gregas

Δ - Variação de uma Propriedade entre duas condições
γ - Coeficiente de Atividade
δ - Parâmetro de Solubilidade
φ - Fração Volumétrica

RESUMO

O aparecimento de uma fase sólida formada por parafinas em fluidos de petróleo tem sido um dos grandes problemas enfrentados pela indústria petrolífera ultimamente, tais como entupimento na formação rochosa, diminuindo a produção do campo; redução do diâmetro útil das tubulações e dos demais equipamentos de produção, diminuindo a vazão e aumento na viscosidade do óleo, requerendo maior potência para o bombeamento.

Com objetivo de melhorar a compreensão do fenômeno da precipitação e da capacidade de predizê-lo, é necessário o uso de um bom modelo termodinâmico. Foi feita uma tentativa de contornar os problemas relacionados com a falta de bons conhecimentos da composição do petróleo utilizando um sistema modelo formado por duas parafinas com propriedades e concentrações conhecidas.

Dez sistemas binários foram preparados usando Tetradecano ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{28}$) e Esqualano ($\text{C}_{30}\text{H}_{60}$) como solventes e Eicosano ($n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$), Tetracosano ($n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$), Octacosano ($n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$), Dotriacontano ($n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$) e Hexatriacontano ($n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$) como solutos e duas propriedades básicas foram determinadas: Temperatura de Precipitação de Parafina e Quantidade de Parafina Precipitada em função da temperatura.

A Temperatura de Precipitação de Parafina foi medida para várias concentrações de cada sistema binário usando dois métodos: Viscosimetria, com uma combinação dos aparelhos RV20 e CV20 da marca Haake e Calorimetria por Varredura Diferencial (DSC) com o aparelho modelo DSC7 da marca Perkin-Elmer. A Quantidade de Parafina Precipitada em função da temperatura foi medida com a técnica da Ressonância Magnética Nuclear com o aparelho da marca Bruker, modelo PC100.

Três modelos termodinâmicos foram testados: o primeiro, considerando a formação de uma solução da fase sólida e usando a Teoria das Soluções Regulares para o cálculo das não idealidades; outro considerando a formação de uma solução sólida ideal e calculando o equilíbrio líquido-sólido através da Equação de Estado de Peng-Robinson e o terceiro que considera a precipitação independente de cada componente.

Todos os modelos termodinâmicos tiveram seus resultados comparados aos dados experimentais a fim de identificar o que melhor se adequa a este equilíbrio. A incorporação de informações obtidas da Calorimetria de Varredura Diferencial revelou-se fundamental para a identificação do tipo de precipitação que é independente para misturas de componentes pouco similares e em solução para misturas de componentes similares formando, neste caso cristais mistos.

ABSTRACT

The appearance of a waxy solid phase in petroleum fluids is one of the great problems faced by petrochemical industry nowadays.

To improve our understanding of the precipitation phenomenon and to be able to predict this precipitation, a good thermodynamic model is required. In order to get around the problem related to the lack of accurate determination of petroleum composition in the evaluation of thermodynamic models, the solid-liquid equilibrium was studied using several binary hydrocarbon model systems.

Ten binary systems were prepared using Tetradacane ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{28}$) and Squalane ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$) as solvents and Eicosane ($n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$), Tetracosane ($n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$), Octacosane ($n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$), Dotriacontane ($n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$) and Hexatriacontane ($n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$) as solutes and two basic properties were determined: Wax Precipitation Temperature and Amount of Wax Precipitated as a function of Temperature.

Wax Precipitation Temperature was measured for several concentrations in each binary system using two methods: Viscometry (using a Haake RV20/CV20 combination apparatus) and Differential Scanning Calorimetry (using a Perkin-Elmer DSC7 apparatus). The amount of wax precipitated as a function of temperature was measured using a Nuclear Magnetic Resonance (NMR) technique (using a Bruker PC100 apparatus).

Three thermodynamic models were used to predict the solid-liquid equilibrium: the first considering formation of a solid solution and uses the Regular Solution Theory to calculate non-idealities, another considering the formation of an ideal solid solution and calculates non-idealities in the liquid phase with Peng-Robinson equation of state and the third considering independent precipitation of each component.

All thermodynamic models had their results compared to the experimental data to identify which is the most suitable. The use of information from DSC is fundamental for identification of which kind of precipitation occurs. For mixtures of similar components precipitation occurs independently and for similar ones it occurs in solution, forming mix crystals.

ÍNDICE

Capítulo	Assunto	Página
I	Intrudução.....	1
II	Revisão da Literatura.....	5
III	Técnicas e Experimentos Realizados.....	21
	A Técnica da Viscosimetria.....	22
	A Técnica da Calorimetria de Varredura Diferencial.....	28
	A Técnica de Ressonância Magnética Nuclear.....	35
IV	Resultados Experimentais.....	39
	Temperatura de Precipitação de Parafina.....	40
	Quantidade de Parafina Precipitada em função da Temperatura....	48
V	Modelagem Termodinâmica.....	50
	Cálculo do Equilíbrio pelo Coeficiente de Atividade - Modelo 1..	51
	Cálculo do Equilíbrio pela Equação de Estado - Modelo 2.....	58
	Cálculo do Equilíbrio com Precipitação Independente - Modelo 3	60
	Cálculo do Flash Bifásico.....	61
VI	Comparação entre Experimentos e Previsões.....	63
VII	O Ajuste dos Modelos Termodinâmicos.....	79
	Ajuste do Modelo 1 (Coeficiente de Atividade).....	80
	Ajuste do Modelo 2 (Equação de Estado).....	89
	Ajuste do Calor Latente de Fusão.....	91
VIII	Conclusões e Recomendações.....	93
	Referências Bibliográficas.....	99
	Apêndice A - A Obtenção do Parâmetro de Solubilidade.....	104
	Apêndice B - Tabelas de Temperatura de Precipitação da Parafina.....	110
	Apêndice C - A Equação de Estado de Peng-Robinson.....	116
	Apêndice D - A Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação....	118
	Apêndice E - Determinação de Propriedades.....	122
	Anexo 1 - Análises de Viscosimetria	134

Lista de Tabelas

Tabela III-1 - Descrição dos sistemas estudados	38
Tabela III-2 - Propriedades Físicas ¹	38
Tabela IV-1 - Fração sólida em função da temperatura (5% soluto)	48
Tabela IV-2 - Fração sólida em função da temperatura (10% soluto)	48
Tabela IV-3 - Fração sólida em função da temperatura (15% soluto)	49
Tabela VI-1 - TPP Experimental x Modelada Sistema Tetradecano / Eicosano	66
Tabela VI-2 - TPP Experimental x Modelada Sistema Tetradecano / Octacosano	67
Tabela VI-3 - TPP Experimental x Modelada Sistema Tetradecano / Hexatriacontano	69
Tabela VI-4 - Diferenças entre TPP's - solvente Tetradecano	73
Tabela VI-5 - Diferenças entre TPP's - solvente Esqualano	73
Tabela VII-1 - Sistema Tetradecano + Hexatriacontano - Ajustado	83
Tabela VII-2 - Sistema Esqualano + Octacosano - Ajustado	84
Tabela VII-3 - Sistema Esqualano + Hexatriacontano - Ajustado	85
Tabela B-1 - Sistema Esqualano + n-C ₂₀ H ₄₂	110
Tabela B-2 - Sistema Esqualano + n-C ₂₄ H ₅₀	111
Tabela B-3 - Sistema Esqualano + n-C ₂₈ H ₅₈	111
Tabela B-4 - Sistema Esqualano + n-C ₃₂ H ₆₆	111
Tabela B-5 - Sistema Esqualano + n-C ₃₆ H ₇₄	112
Tabela B-6 - Sistema Tetradecano + Eicosano	112
Tabela B-7 - Sistema Tetradecano + Tetracosano	112
Tabela B-8 - Sistema Tetracosano + Octacosano	113
Tabela B-9 - Sistema Tetracosano + Dotriacontano	113
Tabela B-10 - Sistema Tetradecano + Hexatriacontano	113
Tabela B-11 - Quantidade Precipitada em função da Temperatura (5% de soluto)	114
Tabela B-12 - Quantidade Precipitada em função da Temperatura (10% de soluto)	114
Tabela B-13 - Quantidade Precipitada em função da Temperatura (15% de soluto)	114
Tabela D-1 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema C ₁₄ H ₃₀ + C ₂₀ H ₄₂	118
Tabela D-2 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema C ₁₄ H ₃₀ + C ₂₄ H ₅₀	119
Tabela D-3 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema C ₁₄ H ₃₀ + C ₂₈ H ₅₈	119

Tabela D-4 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema $C_{14}H_{30} + C_{32}H_{66}$	119
Tabela D-5 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema $C_{14}H_{30} + C_{36}H_{74}$	120
Tabela D-6 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema Esqualano + $C_{20}H_{42}$	120
Tabela D-7 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema Esqualano + $C_{24}H_{50}$	121
Tabela D-8 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema Esqualano + $C_{28}H_{58}$	121
Tabela D-9 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema Esqualano + $C_{32}H_{66}$	122
Tabela E-1 - Constantes para a Equação de B-W-R reduzida	127
Tabela E-2 - Parâmetros de Solubilidade de Hidrocarbonetos.....	132

Lista de Figuras

Figura II-1 - Comparação entre um sistema ideal e um não ideal	13
Figura III-1 - Curva viscosidade x temperatura - determinação de TPP	27
Figura III-2 - Termograma de DSC com um pico	28
Figura III-3 - Termograma de DSC c/ dois picos.....	28
Figura III-4 - Decaimento do sinal de RMN com o tempo	34
Figura IV-1 - Sistema Tetradecono / Eicosano - Comparação de métodos.....	40
Figura IV-2 - Sistema Tetradecono / Octacosano - Comparação de métodos.....	41
Figura IV-3 - Sistema Esqualano / Eicosano - Comparação de métodos	42
Figura IV-4 - Sistema Esqualano / Hexatriacontano - Comparação de métodos.....	42
Figura IV-5 - Termogramas de DSC para o sistema Tetradecono / Eicosano	44
Figura IV-6 - Termogramas de DSC para Hexatriacontano puro e em mistura com Esqualano	47
Figura IV-7 - Termograma de DSC - sistema Eicosano / Hexatriacontano.....	47
Figura VI-1 - Sistema Tetradecono / Eicosano - TPP	66
Figura VI-2 - Sistema Tetradecono / Tetracosano - TPP	66
Figura VI-3 - Sistema Tetradecono / Octacosano - TPP	66
Figura VI-4 - Sistema Tetradecono / Dotriacontano - TPP	68
Figura VI-5 - Sistema Tetradecono / Hexatriacontano - TPP	69
Figura VI-6 - Sistema Esqualano / Eicosano - TPP	70
Figura VI-7 - Sistema Esqualano / Tetracosano - TPP	70
Figura VI-8 - Sistema Esqualano / Octacosano - TPP	71
Figura VI-9 - Sistema Esqualano - Dotriacontano - TPP	72
Figura VI-10 - Sistema Esqualano / Hexatriacontano - TPP	72
Figura VI-11 - Fração Sólida - Sistema Tetradecono / Octacosano 5%.....	74
Figura VI-12 - Fração Sólida - Sistema Tetradecono / Octacosano 15%.....	74
Figura VI-13 - Fração Sólida - Sistema Tetradecono / Octacosano 10%.....	74
Figura VI-14 - Fração Sólida - Sistema Tetradecono / Dotriacontano 5%.....	74
Figura VI-15 - Fração Sólida - Sistema Tetradecono / Dotriacontano 10%.....	75
Figura VI-16 - Fração Sólida - Sistema Esqualano / Eicosano 5%.....	75

Figura VI-17 - Fração Sólida - Sistema Tetradecano / Dotriacontano 15%.....	75
Figura VI-18 - Fração Sólida - Sistema Esqualano / Eicosano 10%.....	75
Figura VI-19 - Fração Sólida - Sistema Esqualano / Eicosano 15%.....	76
Figura VI-20 - Fração Sólida - Sistema Esqualano / Octacosano 10%.....	76
Figura VI-21 - Fração Sólida - Sistema Esqualano / Octacosano 5%.....	76
Figura VI-22 - Fração Sólida - Sistema Esqualano / Octacosano 15%.....	76
Figura VI-23- Fração Sólida - Sistema Esqualano / Hexatriacontano 5%.....	76
Figura VI-24 - Fração Sólida - Sistema Esqualano / Hexatriacontano 15%.....	77
Figura VI-25 - Fração Sólida - Sistema Esqualano/Hexatriacontano 10%.....	77
Figura VII-1 - Sistema Tetradecano / Hexatriacontano - Ajustado	77
Figura VII-2 - Sistema Esqualano / Octacosano - Ajustado	84
Figura VII-3 - Sistema Esqualano / Hexatriacontano - Ajustado.....	85
Figura VII-4 - Fração Sólida - Sistema Esqualano - Eicosano (10%) - Ajustado.....	87
Figura VII-5 - Sistema Tetracosano / Dotriacontano - Modelos 1/3	88
Figura VII-6 - Sistema Tetradecano / Eicosano - com Ajuste (EdE).....	89
Figura VII-7 - Sistema Esqualano / Dotriacontano - com Ajuste (EdE)	90
Figura VII-8 - Sistema Tetradecano / Eicosano - com ajuste de Calor Latente de Fusão.....	91

Capítulo I

Introdução

Em termos químicos, parafina é um composto formado exclusivamente por Carbonos e Hidrogênios, de cadeia reta e não ramificada, mais especificamente os n-Alcanos que contêm em sua cadeia mais de dezoito carbonos, pois estes são sólidos à temperatura ambiente. Porém na indústria de petróleo costuma-se empregar o termo parafina com um significado mais genérico, pois neste caso a parafina pode ser tanto uma mistura de vários n-alcanos, bem como sua mistura com outras frações sólidas contidas no óleo tais como asfaltenos, aromáticos, resinas, etc.

Alguns petróleos, quando submetidos a condições reduzidas de temperatura, apresentam a precipitação da fase sólida, que entre outras coisas, é constituída pelas parafinas. A presença desta fase sólida pode tornar-se indesejável, já que causa uma série de problemas tanto na extração do petróleo, como no seu transporte e refino. Entre os principais problemas causados pela precipitação das parafinas pode-se citar:

- entupimento na formação rochosa, diminuindo a produção do campo;
- redução do diâmetro útil das tubulações e dos demais equipamentos de produção, diminuindo a vazão;
- aumento na viscosidade do óleo, requerendo maior potência para o bombeamento;

Pelas razões acima mencionadas, muito se tem estudado a respeito do aparecimento da fase sólida em petróleos de diversos tipos, pois a previsão do fenômeno

torna muito mais eficaz qualquer ação que vise diminuir seus efeitos danosos.

Ao longo do tempo, foram aparecendo diversos meios empíricos de amenizar, ou mesmo de contornar os problemas causados pelas parafinas (Cole, 1960; Hunt, 1962; Newberry, 1982), porém para que o fenômeno pudesse ser melhor compreendido e previsto tornou-se necessário entendê-lo cientificamente. Trata-se do aparecimento de uma fase sólida que antes estava dissolvida na fase líquida e que, por causa de perturbações nas condições termodinâmicas de temperatura, pressão e composição, passa a ser insolúvel e conseqüentemente precipita. Isto significa dizer que há a necessidade de estudar o fenômeno à luz da Termodinâmica das Soluções, já que somente um entendimento do equilíbrio sólido-líquido pode fazer com que, através de um Modelo Termodinâmico, seja possível a previsão da temperatura em que vai ocorrer a precipitação bem como da composição da fase sólida formada, possibilitando assim, que medidas sejam tomadas antes da ocorrência do problema.

A aplicação da Termodinâmica das Soluções a misturas de petróleo exige o conhecimento da composição da mistura em questão. O petróleo é uma mistura muito complexa de muitos compostos que podem ser subdivididos em três grupos principais: os aromáticos, naftênicos e parafínicos cujas propriedades características são muito diferentes. A identificação da composição do petróleo, principalmente das frações mais pesadas (C_{6+} , isto é, compostos cujo número de carbonos é maior que seis) é muito difícil visto que estas frações possuem muitos componentes e uma grande variedade de formas moleculares; com as análises instrumentais disponíveis é praticamente impossível identificar todos os seus componentes (Bestul, 1953). Mesmo que isto fosse possível, não seria prático modelar uma mistura com milhares de elementos. A prática é de

agrupar algumas frações de destilação, considerando-as como *pseudo-componentes* e identificá-los pela determinação de algumas propriedades características como densidade e temperatura de ebulição. Neste método, contudo, a precisão das previsões do comportamento de fase destas misturas depende totalmente de alguns fatores como:

- análise composicional;
- medidas das propriedades características;
- agrupamento das frações.

A escolha e o teste de um modelo que forneça as previsões mais próximas possíveis dos dados experimentais depende do conhecimento mais exato possível da composição de um petróleo ou do estudo em um sistema modelo formado de componentes com propriedades completamente conhecidas. Neste trabalho optou-se utilizar a segunda alternativa para o estudo da precipitação de parafinas.

No estudo de sistemas modelo, além de serem manipulados sistemas cuja composição e propriedades são exatamente conhecidas, é possível a formação de muitas misturas diferentes permitindo a avaliação controlada dos efeitos de diversos hidrocarbonetos isoladamente sobre as propriedades do equilíbrio no sistema. Além da confirmação da teoria mais adequada para as diversas misturas possíveis.

O objetivo principal deste trabalho é o levantamento teórico e empírico de subsídios que permitam uma melhor compreensão do fenômeno de precipitação de parafinas em misturas de hidrocarbonetos. Especificamente pretende-se determinar as temperaturas de início de precipitação, as composições e as quantidades das frações precipitadas e desenvolver e testar a teoria mais adequada para a previsão da transição

de fase sólido-líquido. Este trabalho também tem como metas comparar as técnicas de medida de Temperatura de Precipitação da Parafina disponíveis (Viscosimetria e DSC), avaliar a utilização da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) como técnica para determinar a Quantidade de Parafina Precipitada em função da temperatura, visto que esta é uma técnica ainda pouco utilizada na indústria petrolífera para tal determinação e que ainda não há nenhum trabalho publicado testando a aplicabilidade destes métodos a sistemas modelo. Para tanto serão formadas misturas binárias de hidrocarbonetos parafínicos, que após submetidas às mesmas condições de pré-tratamento térmico citadas na literatura para o petróleo, terão suas propriedades analisadas, possibilitando a escolha do modelo mais adequado para a previsão das condições de aparecimento da fase sólida e da melhor técnica de medição. Este estudo visa contribuir para um melhor entendimento do comportamento das parafinas em misturas, aumentar a base de dados disponível na literatura sobre sistemas de hidrocarbonetos bem como abrir caminho para pesquisas posteriores em sistemas modelo mais complexos, tornando-os cada vez mais próximos, em termos de composição, de um óleo real.

O conhecimento adequado do comportamento de fases de sistemas de hidrocarbonetos, e dos modelos termodinâmicos que melhor se aplicam a estes sistemas, não se limita apenas aos problemas causados à indústria de petróleo, embora tenha sido esta a motivação inicial deste trabalho, existem casos em que a parafina é o produto de interesse como o caso das indústrias de velas por exemplo. Os modelos termodinâmicos estudados podem ser úteis na modelagem dos processos de desparafinação utilizados nas refinarias (Nelson, 1958) além de aplicarem-se ainda aos óleos vegetais (Won, 1995) cujas propriedades aqui estudadas, como Temperatura de Precipitação e Fração Sólida em função da temperatura, são de grande importância para a indústria de alimentos.

Capítulo II

Revisão da Literatura

Os alcanos de cadeia normal (os n-alcanos) ou parafinas normais como são também conhecidos estão largamente distribuídos na natureza, seja na camada protetora das folhas, frutas e sementes das mais diferentes plantas, seja nas secreções de muitas espécies animais (Douglas, 1956), ou em muitas frações do petróleo, piche ou carvão (Ludwig, 1965). Os n-alcanos são frações importantes da maioria das ceras de petróleo e componentes principais das ceras comumente conhecidas como parafinas (Carpenter, 1926).

O termo parafina é freqüentemente utilizado, não só para designar n-alcanos, como também para os derivados destes compostos e para as muitas misturas dos n-alcanos com outros compostos. A grande utilização das ceras de petróleo, bem como o grande número de problemas por ela causados, têm incentivado muitos estudos sobre n-alcanos nos últimos setenta anos.

Na indústria de petróleo a parafina tem sido muito estudada, tanto no aspecto de solução dos problemas causados como também visando um aproveitamento deste material (Nelson, 1958). Dos vários métodos para desparafinação de óleos citados os que mais se destacam são: a Prensagem, que consiste em resfriar o óleo e prensar a parafina formada, com posterior drenagem do óleo reminiscente no bolo parafínico e a Centrifugação, ambos há muito foram substituídos pelos processos que utilizam

solventes, pois os custos destes dois métodos são muito altos para as refinarias. Um dos processos mais antigos de desparafinação, conhecido como processo Weir (patenteado em 1924) consiste na filtração do óleo resfriado e misturado a 15% de terra diatomácea, como auxiliar de filtração. A MEK (Metil-Etil-Cetona), um solvente muito utilizado, melhora a taxa de filtração e de separação. Outro método muito utilizado é a da separação com Uréia, que reage completamente com moléculas de cadeia linear formando um complexo cristalino de grande volume e facilmente separável do óleo, a reação pode ser revertida pela adição de água ou pelo aquecimento, recuperando-se assim a parafina. Além dos processos citados acima existem ainda as desparafinações com Propano, normalmente ligada também à retirada dos asfaltenos e os processos com Acetona. A parafina retirada do óleo pelos processos com solventes, tem normalmente ainda uma quantidade de óleo ao redor de 8%, que após drenagem pode chegar a 1%. A drenagem tem sido muitas vezes substituída por uma segunda extração com solventes, onde o bolo parafínico é redissolvido em solvente e resfriado até a temperatura onde a parafina desejada solidifica e pode ser retirada por filtros rotativos.

A simples estrutura molecular e o complexo comportamento de fases destes compostos levaram muitos estudiosos a investigá-los. A síntese e propriedades dos n-alcenos descritos por Schiessler *et al.* (1946) representa uma das maiores contribuições ao conhecimento destes materiais.

Em 1965, Holder e Winkler publicaram um extenso trabalho a respeito de cristalização de n-parafinas, mais especificamente, trataram em uma primeira parte do ponto de névoa (Temperatura de Precipitação da Parafina), e do ponto de fluidez (mínima temperatura em que o fluido escoar) de misturas binárias, tais como n-C₂₀/n-C₂₂,

$n\text{-C}_{20}/n\text{-C}_{24}$ e $n\text{-C}_{20}/n\text{-C}_{28}$, concluíram que estas n -parafinas podem precipitar de suas soluções binárias tanto independentemente como sob a forma de soluções sólidas, sendo que para a primeira mistura o cálculo de TPP baseado num modelo termodinâmico de precipitação de forma independente é o que dá resultados mais próximos dos observados em ensaios de Temperatura de Precipitação de Parafina. Porém, embora os resultados de TPP indicassem a precipitação independente, uma análise cromatográfica dos cristais formados nas precipitações das referidas misturas binárias indicaram que na mistura $n\text{-C}_{20}/n\text{-C}_{22}$ ocorre precipitação de uma solução sólida e ensaios de difração de Raios-X mostraram a presença de cristais mistos, ou seja, formados pelos dois componentes. Esta discrepância foi atribuída a um comportamento altamente não ideal, que pode ser causado pela modificação das forças de repulsão nos cristais destas misturas o que leva, inclusive, à alteração do calor latente de fusão. Já para as duas misturas restantes tanto os dados de Temperatura de Precipitação de Parafina como os da cromatografia indicaram que a precipitação devia ocorrer realmente de forma independente.

Em uma segunda parte, os autores avaliaram a influência de dois aditivos sobre o ponto de fluidez e concluíram entre outras coisas que as ceras que precipitam, normalmente formam lâminas finas que se sobrepõem e se interligam fazendo com que a precipitação de apenas aproximadamente dois por cento da massa total seja necessária para gelificar o óleo, ou seja, transformá-lo em um gel; concluíram ainda que a variação na composição das ceras precipitadas é mínima na presença de diminuidores de ponto de fluidez. Concluindo o trabalho os autores estudaram os mecanismos de deposição das parafinas e afirmaram que a diminuição no ponto de fluidez de óleos, pela adição de diminuidores, deve-se a modificações na estrutura cristalina e não no tamanho da cadeia carbônica; que as próprias n -parafinas atuam como modificadoras de cristais e,

finalmente, que os cristais com forma de agulhas mencionados em trabalhos anteriores deviam ser, na realidade, lâminas que, ao microscópio, estavam sendo observadas pelas suas bordas.

Informações gerais sobre sínteses e reações químicas dos n-alcanos foram apresentadas por Assinger (1968). Um estudo das parafinas em seus estados de agregação, crescimento de cristais e equilíbrio de fases de misturas binárias, foi publicado por Turner (1971), neste trabalho Turner parte de definições básicas como fórmula geral dos n-alcanos (C_nH_{2n+2}), passando pela definição etimológica da palavra parafina (do latim *parum affinis*, significando pequena afinidade) e chega aos estudos mais complexos sobre comportamento de fases até então desenvolvidos. Uma das maiores contribuições deste trabalho está nas conclusões a respeito dos diferentes comportamentos de misturas binárias formadas por parafinas de cadeia ímpar e par, ou seja, parafinas cujo número de carbonos diferem desta maneira. Concluiu-se que pode haver formação de solução sólida entre qualquer par de hidrocarbonetos de cadeia similar, porém a formação de solução sólida só é contínua em toda a faixa de concentração se além da cadeia similar a simetria dos componentes puros for igual. Para hidrocarbonetos de cadeia par, concluiu-se que compostos até um número de carbonos de 26 a estrutura cristalina é triclínica e acima deste número de carbonos na cadeia a estrutura é monoclinica, porém misturas binárias desses componentes tendem a formar uma fase sólida de estrutura cristalina ortorrômbica.

Nas últimas décadas, os estudos sobre os n-alcanos, ou em termos mais gerais, sobre as parafinas começaram a seguir por correntes distintas entre si, pois enquanto uma buscou identificar as propriedades das parafinas, as causas do seu aparecimento e

suas conseqüências ao processo de produção (Ferris, 1945; Cole, 1960; Hunt, 1962; Thomas, 1988); uma outra corrente tratou dos métodos práticos para evitar o seu aparecimento, ou pelo menos buscou atenuar os problemas por ele causados, através da simulação dos processos de deposição e teste de produtos químicos capazes de reduzir o problema (Cole, 1962, Newberry, 1982; Baker, 1987), neste sentido alguns agentes são capazes até de retardar a deposição da parafina mas não de retardar seu aparecimento (Thomas, 1988).

Seguindo a primeira linha mencionada acima, em 1981, Burger *et al.* publicaram um trabalho a respeito do mecanismo de deposição e da espessura dos depósitos de parafinas em oleodutos do Alasca, onde afirmaram que para um determinado óleo cuja concentração de parafinas é de 14% a diminuição de temperatura até 0°C causa precipitação de 20% da parafina e que disto, apenas uma pequena fração realmente fica depositada. Neste trabalho utilizou-se a Técnica da Precipitação com Acetona para determinação da quantidade total de parafina presente no óleo, que consiste basicamente em adicionar, a baixa temperatura, um excesso de Acetona ao óleo, fazendo que todo o óleo seja dissolvido com exceção das parafinas, que são então removidas por filtração e pesadas para execução dos cálculos. Afirmaram ainda que identificaram três mecanismos principais causadores de precipitação em dutos, a difusão molecular, a dispersão de tensão de cisalhamento e a difusão Browniana; sendo que o primeiro domina a altas temperaturas, o segundo a baixas temperaturas e que o terceiro mecanismo exerce pouca influência se comparados aos anteriores. Uma importante conclusão deste trabalho é que os depósitos imóveis são formados por estruturas porosas onde apenas algo entre 14% e 17% estão na fase sólida, sendo que o volume restante é formado por líquido.

Na tentativa de amenizar os problemas encontrados no processamento do óleo da área de Altamont no Utah (EUA), Matlach e Newberry desenvolveram, em 1983, um trabalho onde estudaram o efeito de tratamentos mecânicos, térmicos e químicos sobre o aparecimento da fase sólida em óleos. No campo dos aditivos químicos, foi estudado o efeito de três copolímeros sendo que os que apresentaram os resultados mais razoáveis para redução do ponto de fluidez foram os que pertenciam ao grupo dos copolímeros de olefinas e ésteres de anidrido maleico. Entre as principais conclusões deste trabalho, destacam-se as seguintes: que o melhor redutor de ponto de fluidez não será necessariamente o melhor inibidor de aparecimento de parafina sólida, que alguns inibidores do aparecimento da parafina perdem seu efeito após poucos dias misturados ao óleo, que pode haver redução do ponto de fluidez com a diluição do óleo com querosene, mas que grandes quantidades de solvente são necessárias e, finalmente, que um aditivo cuidadosamente testado que apresente boa redução do ponto de fluidez e inibição do aparecimento de parafina também reduz a viscosidade do óleo levando a uma melhora significativa nas propriedades do óleo com relação ao seu fluxo.

Um trabalho experimental foi publicado por Wardhaugh e Boger (1987), no qual os pesquisadores mostraram a grande dependência das medidas realizadas por viscosimetria tanto com a história térmica, isto é, com os procedimentos de aquecimento e resfriamento pelos quais a amostra tenha passado, como com as tensões de cisalhamento aplicadas às amostras de óleo, estudaram ainda as várias geometrias de reômetros disponíveis, como por exemplo a de cone e placa e a de cilindros concêntricos e suas influências nos resultados obtidos, concluindo que seria necessário não apenas controlar a história térmica mas também a história do cisalhamento na amostra para eliminar completamente a influência que o tempo exerce sobre o fluxo; além disto

apontaram como uma fonte de imprecisão nas medidas a faixa muito larga de temperatura à qual as amostras são submetidas, que pode levar a erros experimentais devido à contração da amostra e do próprio aparelho de medida, desenvolvendo então correções para algumas geometrias de reômetro.

Há ainda uma terceira corrente de estudos, que através do conhecimento antecipado do comportamento das parafinas, procura prever em que condições haverá o aparecimento da fase sólida. Das três correntes de estudo citadas, esta última parece ser a mais importante e promissora, pois em geral, as medidas que têm como objetivo evitar as conseqüências indesejáveis da deposição resultam em melhores efeitos quando tomadas antes do início do processo de formação dos cristais.

Essa linha de estudo faz uso da Termodinâmica como ferramenta para a previsão do comportamento das parafinas, isto pode ser conseguido quando se utilizam determinados modelos para realizar o cálculo do equilíbrio entre as fases sólida e líquida de uma mistura de parafinas, ou mesmo de um óleo. Um dos primeiros estudos sobre o comportamento de misturas binárias de hidrocarbonetos, foi desenvolvido por Butler & McLeod (1961), em que foram utilizadas misturas binárias de alcanos de cadeia linear, entre elas destaca-se a mistura $n\text{-C}_{21}\text{H}_{44}$ e $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$, em proporções molares de 80/20 e 50/50; para este sistema eles obtiveram dados experimentais de Temperatura de Precipitação de Parafina e Temperatura de Início de Dissolução que, comparados aos dados obtidos com um modelo ideal, apresentaram erro menor que 0,5%. Um modelo ideal é aquele em que ambas as fases (sólida e líquida) se comportam idealmente, ou seja, as propriedades da mistura de componentes diferentes dependem exclusivamente das

propriedades destes componentes puros. De acordo com este modelo, esta mistura se comporta como se não houvesse nenhuma interação molecular entre seus componentes.

Um trabalho mais recente foi realizado por Won, que publicou uma seqüência de artigos descrevendo as condições termodinâmicas que levam ao aparecimento da fase sólida em uma mistura de hidrocarbonetos. No seu artigo de 1986, Won faz uma série de simplificações nas equações de equilíbrio sólido-líquida até chegar a uma expressão para a constante de equilíbrio entre as fases sólida e líquida, ou seja, para a relação entre a composição de um determinado componente na fase sólida e sua composição na fase líquida:

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^s}{x_i^l} = \exp \left\{ \frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) \right\}; i = 1, n \quad (I-1)$$

Além disto, Won propôs, ainda neste trabalho, duas correlações para a determinação dos valores de Δh_i^f , o calor latente de fusão do componente i puro e para T_i^f , a Temperatura de fusão do componente i puro,

$$\Delta h_i^f = 0.1426 \cdot PM_i \cdot T_i^f \quad (I-2)$$

$$T_i^f = 374.5 + 0.02617 \cdot PM_i - 20172 / PM_i \quad (I-3)$$

onde PM_i é o peso molecular do componente i , tais correlações eram necessárias já que este trabalho visava calcular o equilíbrio sólido-líquido em óleos, em que há uma mistura de muitas n-parafinas e cujas composições nem sempre são bem conhecidas.

Porém, a hipótese da idealidade não funciona bem para qualquer sistema, como pode ser verificado em Prausnitz *et al.*, 1986, quando a miscibilidade do solvente na fase sólida não for desprezível, deve ser levada em consideração a não idealidade das fases, pois se para uma mistura de hidrocarbonetos simples verificou-se um comportamento ideal, isto já não se aplica a uma mistura também binária de Brometo de Mercúrio e Iodeto de Mercúrio, que apresenta uma apreciável não idealidade (Fig. 1).

Figura II-1 - Comparação entre um sistema ideal e um não ideal (Prausnitz, 1986)

Isto levou Won a publicar em seu segundo trabalho da série (Won, 1989) um estudo do equilíbrio trifásico sólido-líquido-vapor para misturas de petróleo, já aqui considerando a não idealidade das fases no equilíbrio sólido-líquido, assim a Equação (I-1), fica:

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^s}{x_i^l} = \frac{\gamma_i^l}{\gamma_i^s} \exp \left\{ \frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) \right\}; i = 1, n \quad (I-4)$$

onde o termo γ_i^l/γ_i^s é a razão entre os coeficientes de atividade das fases líquida e sólida e representa a influência da composição no equilíbrio. Para o cálculo destes

coeficientes Won utilizou a Teoria das Soluções Regulares (ver Apêndice A), anteriormente apresentada por Scatchard-Hildebrand (Prausnitz, 1986). Também se utilizaram desta teoria Majeed *et al.* (1990), no desenvolvimento de um modelo sobre a transferência de calor convectiva e resistência calorífica através da parede de parafina em oleodutos. Porém, já em 1971, Prausnitz e Bazúa haviam mostrado que a utilização da Teoria das Soluções Regulares para cálculos quantitativos, como os necessários em trabalhos de engenharia, muitas vezes só se aplica se a suposição da média geométrica for modificada incorporando um parâmetro de correção binário essencialmente empírico, chamado por eles de ℓ_{12} . Com relação a este parâmetro foi publicado em 1983 por Chol e McLaughlin, um estudo da solubilidade de oito compostos aromáticos sólidos em Piridina e Tiofeno, onde foi possível prever a solubilidade, segundo a Teoria das Soluções Regulares, com erro médio de 3% e quando foi empregado o parâmetro ℓ_{12} este erro caiu para 0.6%, o que evidencia a utilidade prática desta correção.

Em 1988, Hansen *et al.* publicaram um trabalho em que, sob o pretexto de estudar o equilíbrio sólido-líquido de parafinas de petróleo, desenvolveram um modelo alternativo ao de Won, não só foi modificada a correlação proposta por ele para T_i^f ,

$$T_i^f = 402.4 - 0.01896 \cdot PM_i - 27109 / PM_i \quad (I-5)$$

mas também a utilização da Teoria das Soluções Regulares foi substituída pela Teoria das Soluções Poliméricas para o cálculo dos coeficientes de atividade nas não idealidades. E, finalmente, em seu terceiro trabalho (1989) Won discute a possibilidade de haver mais de uma contribuição no cálculo da não idealidade, ou seja, discutiu a

inclusão da contribuição da Teoria das Soluções Atérmicas, além da teoria já mencionada anteriormente.

Um dos estudos mais detalhados sobre o equilíbrio sólido-líquido em misturas de petróleo já publicados saiu sob a forma de uma série de artigos em 1991. No primeiro da série (Ronningsen *et.al.*, 1991) os autores fazem um resumo das técnicas experimentais disponíveis para a determinação da Temperatura de Precipitação da Parafina (Microscopia de Luz Polarizada e Calorimetria de Varredura Diferencial, DSC) e Quantidade de Parafina Precipitada em função da Temperatura (Ressonância Magnética Nuclear, RMN) através do estudo de 17 diferentes óleos do Mar do Norte e os resultados comparados para os três métodos. Os resultados de Temperatura de Precipitação da Parafina obtidos através de Microscopia de Luz Polarizada foram maiores que para os outros dois métodos e mostraram-se dependentes da espessura do filme de amostra analisado e da taxa de resfriamento.

No segundo trabalho desta série (Pedersen *et.al.*, 1991), um método simples de Ressonância Magnética Nuclear de baixa resolução foi aplicado para determinar a quantidade de fase sólida nos 17 óleos anteriormente mencionados. Os prótons presentes no óleo foram excitados por um pulso de radiação de rádio frequência, depois do pulso a queda na magnetização foi caracterizada pela amplitude do seu sinal obtidos 10 μ s e 70 μ s após o pulso. Considerando que a amplitude do primeiro sinal é proporcional ao número de prótons presentes nas fases sólida e líquida e que a amplitude do segundo sinal é proporcional somente ao número de prótons presentes na fase líquida, obtém-se a proporção de sólido na amostra. Para a maioria dos óleos investigados a

quantidade de sólidos obtida por este método, a -40°C , estava de acordo com a determinada pela técnica da precipitação com acetona.

No trabalho a respeito da dissolução e precipitação de parafinas estudados através de Calorimetria de Varredura Diferencial (Hansen *et.al.*, 1991), o terceiro da série, os autores fizeram uma avaliação técnica do método. Aqui novamente os mesmos 17 óleos foram estudados, determinando-se propriedades como Calor Latente de Fusão, Temperatura de Transição Vítreia e Temperaturas de Cristalização e Dissolução. Foi feita ainda uma associação dos métodos de DSC e RMN para a determinação da Entalpia Média de Dissolução e Cristalização, baseada na quantidade real de parafina presente no óleo. Porém como alguns resultados desta associação demonstraram-se muito irreais, concluiu-se que tal combinação de métodos deveria ser mais elaborada para que resultados mais confiáveis pudessem ser obtidos.

Finalmente, no quarto artigo da série (Pedersen *et.al.*, 1991), os dados experimentais obtidos anteriormente foram utilizados para aperfeiçoar o modelo de Won para a previsão do equilíbrio entre as fases líquida e parafínica. Foi mostrado que a quantidade de parafina precipitada em função da temperatura, à pressão atmosférica, pode ser prevista com razoável exatidão utilizando-se a Teoria das Soluções Regulares para as fases sólida e líquida. Concluiu-se ainda que, para os óleos estudados, o parâmetro de solubilidade da fase sólida deveria ser aumentado, se comparado aos dos n-alcenos fornecidos por Won e que a quantidade de calor liberado na transição líquido-sólido deveria ser diminuída se comparada ao Calor Latente de Fusão das parafinas puras. Ainda como parte das conclusões finais do trabalho, mostrou-se a necessidade de se levar em consideração a diferença nas Capacidades Caloríficas das fases líquida e

parafínica, um termo que normalmente era desprezado pela maioria dos modelos anteriormente desenvolvidos.

Chung em seu trabalho de 1992 desenvolveu um modelo termodinâmico para cálculo do equilíbrio sólido-líquido em soluções orgânicas. Embora o modelo seja muito parecido com o desenvolvido por Won, o autor elaborou outras correlações para a previsão de algumas propriedades tais como Δh_i^f , V_i^l o volume do componente i na fase líquida e δ_i^l o parâmetro de solubilidade do componente i na fase líquida. A novidade apresentada neste trabalho foi a elaboração de um modelo também aplicável ao cálculo de solubilidade dos asfaltenos em solução.

Srivastava *et al.*, em 1993, em um artigo semelhante ao publicado por Turner (1971), porém com mais recursos técnicos, estudaram o comportamento de parafinas puras, misturas binárias e alguns óleos através de muitas técnicas até então inéditas para estes compostos, tais como Análise Térmica Diferencial (DTA), Dilatometria, Espectroscopia de Infra-vermelho, Difractometria de Raios-X, Difração Eletrônica e Microscopia de Varredura por Tunelamento; além disto também foram apresentados estudos sobre transição de fases induzida por pressão.

Também em 1993, Erickson *et al.* em um trabalho voltado para a indústria petrolífera, publicaram um estudo onde primeiro avaliam os métodos até então desenvolvidos para a determinação da Temperatura de Precipitação da Parafina; considerando-os inadequados desenvolvem um método de Microscopia para tal determinação, chegando a propor um método quantitativo para determinação da massa

de parafina precipitada baseado na proporcionalidade da quantidade de luz polarizada que atravessa a amostra e a quantidade de cristais formados. Nos estudos sobre o modelo termodinâmico, consideram dispensável o termo da não idealidade (γ_i^l/γ_i^s) levando em conta que ele estava sempre muito próximo de 1 e desenvolvem ainda uma correlação para a Temperatura de Fusão de iso-parafinas:

$$T_{i,\text{non-normal}}^f = T_{i,\text{normal}}^f - \left(90 - \frac{80 + C_i}{100 + C_i} \right) \quad (\text{I-6})$$

com C_i sendo o número de Carbonos, além de acrescentar um fator multiplicativo igual a 1.14 à correlação de Won para Δh_i^f (equação I-2), sem contudo explicar a razão deste fator. Consideraram então que o modelo apresentava excelentes resultados, dependendo apenas de uma boa análise composicional do óleos para a entrada de dados.

Um estudo foi desenvolvido por Santos em 1994, no qual são comparadas diversas teorias para a determinação do coeficiente de atividade das fases não-ideais, bem como várias técnicas experimentais. Neste trabalho também foi testada a utilização da equação de BWR como meio de obter o Volume para o cálculo do Parâmetro de Solubilidade. Um dos principais problemas enfrentados pelo autor foi a dificuldade na caracterização dos óleos brasileiros, o que o obrigou a utilizar muitas correlações para a determinação de diversas propriedades que já foram obtidas experimentalmente para outros óleos, como por exemplo os do Mar do Norte. Este problema gerou dúvidas na decisão de qual era o modelo mais adequado para a predição de propriedades como a Temperatura de Precipitação da Parafina, bem como na determinação de qual a melhor

teoria para o cálculo do coeficiente de atividade. Porém, como para alguns óleos estudados, havia um grande número de propriedades experimentais determinadas, foi possível concluir que, para os óleos analisados, o modelo ideal fica aquém da expectativa na predição de propriedades e que deve-se considerar a não idealidade de ambas as fases (sólida e líquida) utilizando a Teoria das Soluções Regulares para determinar os coeficientes de atividade.

Em um dos trabalhos mais recentes (1995) Misra *et al.* mostraram que embora os componentes como parafinas ramificadas, compostos naftênicos, aromáticos e resinas contribuam muito pouco para os depósitos sólidos formados, eles modificam consideravelmente o comportamento da cristalização das parafinas, tornando-se necessário o conhecimento da composição do óleo não só em relação às parafinas mas também em relação aos compostos mencionados acima. Concluíram ainda que para a determinação da Temperatura de Precipitação da Parafina é importante o conhecimento da distribuição do número de Carbonos no óleo bem como o comportamento climático da área em estudo. Uma importante conclusão foi que não só o decréscimo na temperatura provoca a cristalização da parafina mas também o decréscimo na pressão, pois diminuições de pressão causam perdas de frações leves que agem como solventes naturais das parafinas.

Recentemente, Lira-Galeana e Firoozabadi (1995) estudaram o comportamento de óleos com a utilização de um modelo baseado em Equação de Estado e que assume que a parafina precipitada consiste de várias fases sólidas, cada uma descrita como um componente puro que não se mistura com as outras fases sólidas. Alegaram que bons resultados foram obtidos na previsão de propriedades do equilíbrio sólido-líquido tanto

qualitativamente como quantitativamente. Até o momento não se tem conhecimento da publicação destes resultados.

Capítulo III

Técnicas e Experimentos Realizados

Toda a metodologia experimental utilizada na medição das propriedades do equilíbrio sólido-líquido está aqui minuciosamente descrita, foram utilizadas basicamente três técnicas para a realização deste trabalho: Viscosimetria, Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Sendo que as duas primeiras têm a finalidade, neste trabalho, de determinar a temperatura de aparecimento de cristais de parafina e a última tem como objetivo a determinação da quantidade de parafina precipitada em função da temperatura.

A Técnica da Viscosimetria

A Técnica da Viscosimetria é um método muito eficaz para a determinação da Temperatura de Precipitação de Parafina (TPP), fundamentado no fato de haver mudanças nas propriedades reológicas de um óleo à medida em que a parafina nele dissolvida precipita. Acima de sua temperatura de precipitação, quase todos os óleos, com exceção dos muito ricos em asfaltenos (Ronningsen, 1991), se comportam como fluidos Newtonianos, ou seja, a viscosidade é uma função exclusiva da temperatura no escoamento laminar. A dependência da temperatura, no escoamento Newtoniano, é muito adequadamente expresso por uma exponencial simples de Arrhenius:

$$\mu = A \cdot e^{E_a/RT} \quad (\text{III-7})$$

onde μ é a viscosidade dinâmica, E_a é visto como a energia de ativação para o fluxo viscoso, A é uma constante que depende da entropia de ativação do fluxo, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. A e E_a geralmente são considerados constantes dentro de faixas limitadas de temperatura (Bestul, 1953). Abaixo do limite de temperatura do escoamento Newtoniano, μ tem que ser substituído pela viscosidade aparente η , que depende da taxa de cisalhamento.

Utilizando o fato de que a viscosidade dos óleos obedece a equação acima até que a parafina comece a precipitar, a TPP pode ser estimada de duas maneiras:

1. A primeira utiliza a relação linear entre $\ln\mu$ e T . A inclinação do gráfico de $\ln\mu$

versus $1/T$ é igual a E_a / R . À medida em que a parafina começa a aparecer na forma de cristais suspensos no óleo, E_a começa a crescer, resultando em uma mudança na inclinação da curva, indicando então o início da precipitação. Neste método a TPP é tomada como a última temperatura antes de haver o desvio na curva.

2. A segunda maneira tem como primeiro passo o ajuste das viscosidades Newtonianas em uma faixa de temperatura suficientemente larga, pelo menos 40°C, à equação de Arrhenius. A temperatura mais baixa para o ajuste deve ser aquela em que a viscosidade ainda está dentro de uma reta em um gráfico semi-log. A curva temperatura-viscosidade gerada pela equação de Arrhenius é extrapolada para baixas temperaturas e plotada em um gráfico linear junto com a curva experimental. A TPP é identificada como o ponto em que as curvas experimental e “Newtoniana” se separam.

A escolha da maneira a ser utilizada depende da conveniência, já que os dois métodos são equivalentes (Ronningsen *et alii*, 1991).

Aparelhagem utilizada

Foi utilizado um reômetro da marca HAAKE, modelo RV20, combinado com o sistema de medida CV20, acoplado a um computador IBM com softwares fornecidos pela HAAKE para realização das medidas e posterior manipulação matemática dos resultados obtidos.

Para as medidas com os sistemas modelo, foi utilizado o sistema de pratos paralelos de 45mm de diâmetro. O aparelho é do tipo Couette, ou seja, o prato inferior roda a uma velocidade definida (taxa de cisalhamento), isto força a amostra líquida existente no espaço entre os pratos a escoar, a resistência ao cisalhamento do líquido transmite um torque ao prato superior, que o força a rodar também. A intensidade com que o líquido força o prato superior a rodar é medida pela intensidade do torque contrário necessário para manter o prato superior parado.

O controle de temperatura foi feito através de um banho de recirculação, da marca HAAKE modelo F5, que mantém a temperatura constante no prato inferior do reômetro, até que seja dada a ordem, via computador, para começar a leitura, neste momento a temperatura começa a baixar a uma taxa de $1^{\circ}\text{C} / \text{min}$.

Preparo de amostras

O preparo das amostras de sistemas modelo, é relativamente simples, pois apenas requer uma pesagem adequada, para garantir que a concentração dos componentes da fase líquida seja a mais próxima possível do valor estipulado, esta precisão depende da balança utilizada, para este trabalho uma balança com precisão de um décimo de milésimo do grama (0,0001 g) pareceu adequada. O grande cuidado que se deve tomar é quanto ao preparo térmico da amostra antes da medida, pois é necessário destruir a '*história térmica*' da amostra, que consiste em eliminar todos os cristais de parafina, eliminando assim todo e qualquer possível sítio de nucleação capaz de iniciar um processo de formação de cristais; para tanto a literatura recomenda pelo

menos trinta minutos a uma temperatura acima da TPP da parafina (Wardhaugh, 1987). Tal procedimento é imprescindível, pois a nucleação pode provocar a formação de cristais antes da TPP real, ou seja a uma temperatura superior à real.

Tratando-se de óleos, ou seja, uma mistura de muitos componentes, pode-se verificar que um erro na determinação da TPP pode ocorrer, pois para aquelas misturas onde o teor de parafinas é muito grande, os primeiros cristais formados são os dos compostos de estrutura maior (lâminas ou agulhas) (Ferris, 1945), que provocam alterações de viscosidade com pequena quantidade de cristais formados; já nas misturas com baixos teores de parafina, os primeiros cristais formados são de compostos naftênicos ou aromáticos (Ronningsen *et alii*, 1991), de menor dimensão, que portanto precisam de uma grande quantidade para causar alterações de viscosidade.

Quanto se trata de misturas modelo binárias, em estudo neste trabalho, este problema não existe, já que o único composto que precipita é a parafina ou a mistura solvente-parafina, independentemente da concentração. Aqui o problema que pode ocorrer é para os casos onde a concentração de soluto é muito baixa (fração molar menor que 0,03), em que mesmo a baixas temperaturas (próxima a 0°C, limite inferior de operação do aparelho utilizado), a quantidade de cristais é pequena, não causando uma alteração sensível na viscosidade, o que torna impossível a detecção da TPP.

Realização da análise

Neste trabalho todas as amostras foram pesadas e colocadas em estufa, a uma

temperatura superior a sua TPP, por duas horas e só então levadas ao reômetro.

Devido ao fato de o controle da temperatura da amostra ser feito somente através do prato inferior do aparelho, é aconselhável manter os dois pratos em contato até o momento de colocar a amostra, assim assegura-se que o prato superior também esteja a uma temperatura maior que a TPP da amostra quando este é baixado. Caso contrário haveria a possibilidade da formação de sítios de nucleação (cristais) no momento do contato da amostra líquida com a superfície fria do prato superior.

Foi utilizada uma taxa de cisalhamento de 1500 s^{-1} para todas as amostras, este valor pode parecer alto mas, devido à baixa viscosidade dos sistemas modelo estudados, foi o único capaz de, aliado a um “gap” (distância entre os pratos) de 0,25mm, fazer com que o aparelho fosse sensível à mudança na viscosidade causada pela formação de cristais.

Interpretação de resultados

Das duas maneiras apresentadas acima para a determinação da TPP, foi escolhida a primeira, pois o aparelho oferece a possibilidade de monitorar a viscosidade à medida em que a temperatura é baixada, traçando ao final de cada análise um gráfico de $\ln\mu$ versus T , ou $1/T$, tornado assim imediata a leitura da TPP, como pode ser visto na Figura III-1:

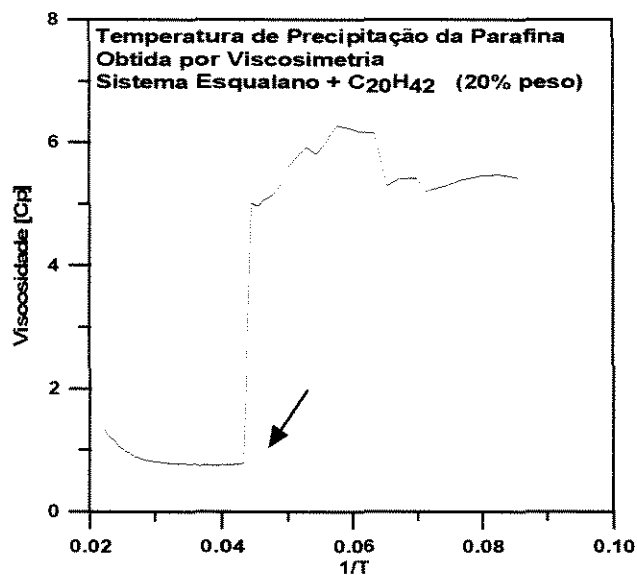


Figura III-1 - Curva viscosidade x temperatura - determinação de TPP

Margens de erro

Para avaliar a margem de erro nas medidas de Temperatura de Precipitação de Parafina por este método, foram escolhidos aleatoriamente alguns sistemas e amostras preparadas de uma só vez, evitando que erros de leitura fossem devidos a diferenças de concentração, após o condicionamento térmico adequado, foram feitas leituras separadas para cada sistema, sempre com o aparelho nas mesmas condições.

A margem de erro média na medida de temperatura foi de $\pm 0,25^{\circ}\text{C}$.

A Técnica da Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC):

A Técnica da Calorimetria de Varredura Diferencial tem sido muito utilizada para a determinação da Temperatura de Precipitação de Parafina em produtos de petróleo, além desta propriedade, ela também é capaz de fornecer outras como a Entalpia de Transição de Fase, Temperatura de Transição Vítreia, etc.

O método, para TPP, baseia-se na detecção do Calor Latente de Fusão liberado durante a cristalização que dá origem a um pico no termograma de resfriamento, como pode ser visto na Figura III-2, o início da cristalização é marcado pela inflexão na curva de resfriamento. Além da TPP, o método é capaz também de determinar as regiões de temperatura em que está havendo as transições de fase, possibilitando, no caso de misturas, a detecção de outras mudanças de fase além das previstas para os componentes puros, como se vê na Figura III-3.

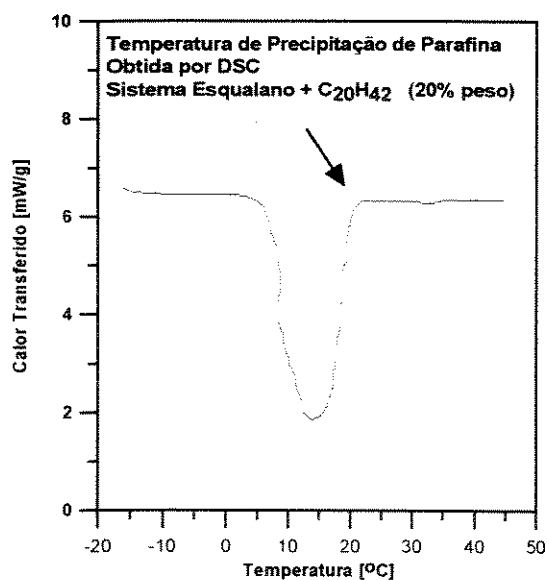


Figura III-2 - Termograma de DSC com um pico

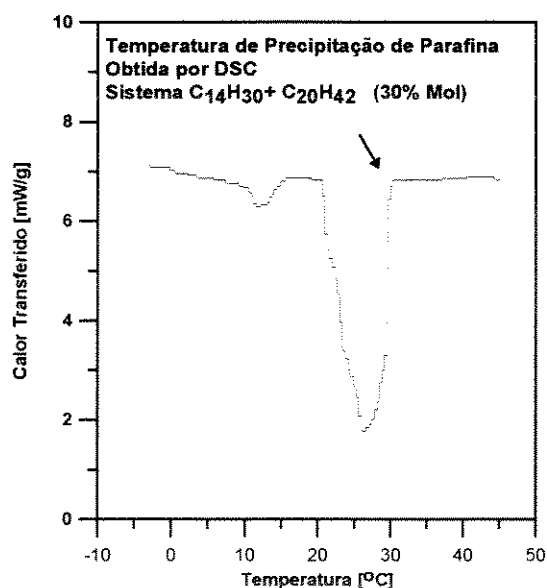


Figura III-3 - Termograma de DSC c/ dois picos

Aparelhagem utilizada

A aparelhagem utilizada foi o DSC 7 Differential Scanning Calorimetry, controlado por computador, da marca Perkin-Elmer, que opera segundo o princípio do equilíbrio nulo na compensação de potência, pelo qual a energia absorvida ou liberada pela amostra é compensada pela adição ou subtração de uma quantidade de energia à amostra. Aquecedores com resistência de Platina e termômetros são utilizados pelo aparelho para realizar as medidas de energia e temperatura. O ajuste contínuo e automático da potência do aquecedor (energia por unidade de tempo) necessária para manter a temperatura do suporte da amostra idêntica àquela de um suporte de referência produz uma variação de sinal elétrico equivalente à variação do comportamento térmico da amostra.

A calibração do aparelho

O aparelho DSC 7 foi calibrado, para temperatura e fluxo de calor, com Índio (In) puro como padrão. Aproximadamente oito microgramas deste metal são transferidos para a cápsula de amostra, comumente chamada de panela de amostra, esta panela é feita com o metal Alumínio por ter resistência térmica desprezível, então a panela é aquecida até uma temperatura superior à de fusão do Índio para garantir um bom contato térmico (Hansen *et al.*, 1991) da amostra e seu suporte, depois é resfriada até uma temperatura abaixo do seu ponto de congelamento. Só então a cápsula é aquecida (10 °C/min) e o Calor Latente de Fusão e o Ponto de Fusão são gravados e repete-se a operação, ajustando o aparelho, até que este forneça valores adequados para o padrão.

A determinação da linha base é de crucial importância para que os resultados das análises sejam confiáveis (Rønningsen *et alii.*, 1991), consiste em determinar o *termograma branco*, ou seja, fazer uma análise com uma panela vazia, como se fosse a amostra. Tal procedimento tem como finalidade fazer com que a linha base do aparelho seja tão reta e horizontal quanto possível, na faixa de temperatura de interesse. São ajustados o *balance* e o *slope* do aparelho, quantas vezes forem necessárias até se obtenha um resultado satisfatório. Então o resultado é gravado e subtraído de todos os termogramas subseqüentes para eliminar possíveis efeitos da cápsula ou do instrumento. Novas linhas bases são determinadas freqüentemente para eliminar qualquer desvio que possa ocorrer.

Preparo de amostras e análise

Todas as amostras foram preparadas da mesma forma que as da análise por Viscosimetria, no que diz respeito à pesagem; após serem fundidas, foram transferidas rapidamente, com auxílio de um micro-pipetador automático, para a panela de amostra, esta é então pesada, selada e levada ao aparelho (forno) para medida. É preciso fazer a pesagem, pois o aparelho mede a quantidade total de calor necessário para a mudança de fase, porém fornece o valor da Entalpia de Fusão por unidade de massa de amostra (J/g). Esta massa está sempre ao redor de sete microgramas. Antes de realizar a medida da Temperatura de Precipitação da Parafina, a amostra é levada a uma temperatura superior àquela esperada para sua TPP, para garantir completa fusão e bom contato térmico com a panela (Flaherty, 1971). Após algum tempo começa o resfriamento, a uma taxa de $-10\text{ }^{\circ}\text{C/mim}$, (esta taxa não afeta os resultados obtidos segundo Rønningsen *et alii.*, 1991), até uma temperatura pré-determinada. Para a determinação do Calor Latente de Fusão o procedimento é o contrário, isto é, garante-se que a amostra esteja completamente sólida e então faz-se o aquecimento, porém tais medidas, no nosso caso,

só foram realizadas para os n-alcanos puros, com objetivo de comparar os resultados com os fornecidos por Won, 1989.

Interpretação de resultados

Existe uma rotina interna no computador acoplado a aparelho DSC 7 que calcula o início da precipitação pela interseção da tangente ao ponto de inflexão com a linha base, porém como nem sempre é possível obter um ponto de inflexão nítido, optou-se por determinar o início da precipitação “manualmente”, como o primeiro ponto onde a inflexão torna-se visível (Hansen *et al.*, 1991).

Margens de Erro

Para este método, todas as amostras foram feitas em duplicata, sendo que a diferença máxima entre os resultados de uma mesma amostra foi de 0,6°C e a diferença média foi de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Vê-se, portanto que das duas técnicas utilizadas para medidas de Temperatura de Precipitação de Parafina, a que mostrou melhor desempenho com relação à repetibilidade foi a segunda.

A Técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Desde que os primeiros experimentos em Ressonância Magnética Nuclear foram executados nos anos 40 a técnica de espectroscopia de RMN tornou-se uma das ferramentas analíticas mais importantes em todas as áreas de pesquisa, da física do estado sólido, passando por toda a ciência química até a biologia e medicina.

Quando trata-se de espectroscopia de RMN, logo tem-se em mente uma técnica de alta sofisticação, nada adequada à rotina de um laboratório. Porém existe uma classe de espectrômetros de RMN de baixa resolução, em termos de RMN, que tem uma enorme gama de utilidades em um laboratório analítico. Tal aparelhagem se adequa facilmente a grandes hospitais, indústrias de alimentos ou refinarias de petróleo

Na indústria de petróleo, este método pode ter como principal objetivo a determinação da fração solidificada em função da temperatura de uma determinada amostra de óleo.

A técnica baseia-se na medida da quantidade de átomos de hidrogênio em uma amostra. Os átomos de hidrogênio são comumente associados a gorduras, umidade, fases sólidas ou líquidas em hidrocarbonetos ou polímeros. Os núcleos de hidrogênios destas fases comportam-se como pequenas barras magnéticas, e quando uma amostra é colocada em um campo magnético, essas barras tentam se alinhar paralelamente ao campo, resultando em uma magnetização global da amostra. A orientação dos núcleos pode ser mudada pela aplicação de uma radiação de radiofrequência à amostra, e a

detecção da energia absorvida por ela leva a um sinal de Ressonância Magnética Nuclear que é medido.

Existem dois tipos de aparelhagem: a RMN de onda contínua e a RMN de pulso, sendo que apenas a segunda técnica é de interesse para o presente trabalho.

Na técnica de RNM de pulso (pulsed NMR), os núcleos de hidrogênio são excitados por um forte pulso de radiação de radiofrequência, com a duração de apenas alguns microsegundos. Todos os núcleos em todas as fases são excitados, quando o pulso é desligado os núcleos voltam aos seus estados originais, emitindo um sinal de RMN. O sinal detectado tem uma intensidade máxima quando os núcleos são girados em 90 graus em relação à direção do campo magnético estático. O pequeno intervalo de tempo após um único pulso de 90 graus contém a maioria das informações importantes para fins analíticos e é caracterizado pelas seguintes propriedades:

- a amplitude inicial do sinal é proporcional ao número total de núcleos de hidrogênio na amostra;
- os sinais provenientes de núcleos em diferentes fases, químicas ou físicas, voltam ao seu estado normal com taxas diferentes, o que significa que em uma amostra com núcleos de hidrogênio em mais de uma fase, o sinal observado é uma superposição de mais de um componente;
- cada componente do sinal volta ao estado normal em um tempo característico, o tempo de relaxação assim, por exemplo, sinais de núcleos de hidrogênio na fase sólida decaem muito mais rapidamente que aqueles na fase líquida.

Os primeiros aparelhos de RMN voltados para determinação de teor de sólidos, foram desenvolvidos visando atender as necessidades das indústrias alimentícias, particularmente para medida de teor de gordura sólida em amostras de óleos animais e vegetais. Porém o mesmo princípio aplicado a estes óleos é aplicado aos óleos minerais, tal como o petróleo.

O princípio da medida de teor de sólido pela técnica de RMN pode ser descrito com o auxílio da Figura III-4. O sinal de RMN é medido em dois pontos após o pulso de 90 graus; o ponto S1 está na parte do decaimento do sinal devido à fase sólida, normalmente até 15 microsegundos após o pulso e é proporcional à quantidade total de prótons nas fases sólida e líquida; o segundo sinal, S2, é medido 70 microsegundos após o pulso onde não há mais a contribuição dos prótons da fase sólida e é proporcional a quantidade de fase líquida na amostra.

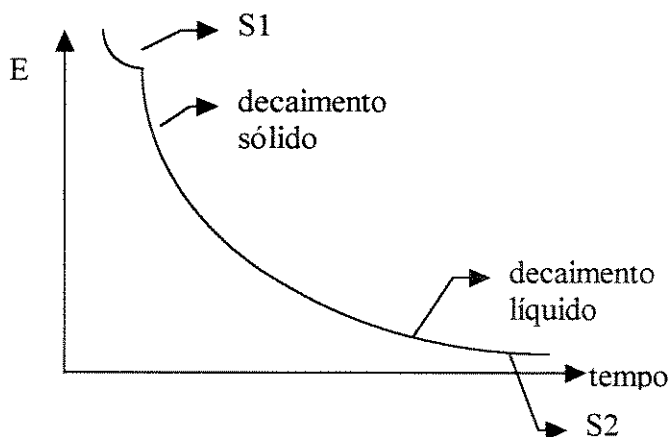


Figura III-4 - Decaimento do sinal de RMN com o tempo

Após as correções necessárias devido às condições do aparelho, a razão destes dois sinais é proporcional à razão real entre a fração sólida e líquida e pode ser determinada segundo a seguinte fórmula:

$$\% \text{solido} = \frac{F \cdot (S_1 - S_2)}{F \cdot (S_1 - S_2) + S_2} \cdot 100 \quad (\text{III-8})$$

em que F é um fator dependente da amostra e do aparelho (Pedersen *et al.*, 1991), utilizado para compensar o decaimento que ocorre entre o final da emissão do pulso de radiofrequência e o início da contagem de tempo pelo aparelho, chamado tempo morto do aparelho. Este fator F é determinado experimentalmente através da medida de amostras de concentrações conhecidas de sólido.

Aparelhagem utilizada

O aparelho utilizado foi o Minispec PC120, da marca Bruker, que opera a 20 Mhz. Durante as medidas o compartimento da amostra é mantido a uma temperatura constante de 40°C, como a medida é feita em apenas 4 segundos, considera-se que não haja troca de calor entre a amostra e o aparelho. Os tempos S1 e S2 foram fixados em 11 e 70 microsegundos respectivamente.

Calibração

O Minispec PC120 vem acompanhado de fábrica de duas amostras padrão cujas frações sólidas são conhecidas com exatidão e servem para a verificação dos parâmetros gerais do aparelho; após conferir se os parâmetros internos tais como uniformidade do campo magnético, temperatura do magneto, tempo de leitura e confiabilidade da intensidade do sinal de resposta, com os padrões fornecidos pelo fabricante, o aparelho

está pronto para realizar medidas de teor de sólidos em óleos vegetais, já que os padrões utilizados nesta primeira etapa são condizentes com este tipo de amostra. Porém quando há necessidade de medir amostras minerais, como é o caso dos hidrocarbonetos estudados neste trabalho, torna-se necessária uma nova calibração a fim de ajustar o fator (F) ao novo padrão de sinal de resposta.

As amostras padrão foram preparadas com os solventes Esqualano e $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$, ambos utilizados em todos os sistemas modelo estudados, e com o soluto $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$, pois este apresenta uma solubilidade muito baixa à temperatura ambiente (0,155% em Esqualano e 0,175% em $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$) permitindo manter um teor de sólido praticamente constante. Foram preparados padrões com teores de sólido 0%, 2%, 5%, 10%, 15% e 40% para a calibração.

Preparo de amostras e análise

As amostras foram preparadas da mesma forma que as anteriores com relação à pesagem, colocadas em tubos de vidro de 10mm de diâmetro, fornecidos pelo fabricante do aparelho, até uma altura mínima de 3cm, conforme instruções do manual do equipamento. Uma etapa importante na análise é a estabilização da temperatura da amostra, citada na literatura com um tempo mínimo de 30 minutos (Pedersen *et. al*, 1991) e no manual do aparelho com tempo de 30 minutos na faixa de 0 a 80°C e de 1 hora abaixo de 0°C, por segurança optou-se por seguir a segunda norma.

Após determinados os fatores (F) para cada sistema foram feitas medidas na faixa de temperatura de +50°C a -30°C. A influência da temperatura sobre o fator F foi levada em consideração medindo-se os padrões na mesma faixa de temperatura e corrigindo-se posteriormente os valores obtidos para as amostras. Algumas amostras, a temperaturas inferiores a -10°C, apresentaram problemas na leitura devido ao efeito “Curie-Weiss” que consiste no fato da intensidade do sinal de resposta do aparelho ser proporcional ao inverso da temperatura absoluta, portanto a baixas temperaturas o sinal fica fora da faixa de leitura do aparelho causando um erro interno; tal problema pode ser contornado alterando-se o valor do parâmetro Atenuação (ajuste da intensidade do sinal de resposta), porém isto requer uma nova calibração para determinação de um novo valor de F.

Margens de Erro

A repetibilidade para esta análise foi analisada para cada amostra fazendo-se duas leituras seguidas em cada temperatura, sendo que a média de variação foi de 0,5 ponto percentual, deve-se ressaltar que cada resultado apresentado é uma média de quatro leituras realizadas automaticamente pelo aparelho. Além disto, foi feito um teste para verificar a validade do resultado apresentado pelo aparelho para fração sólida, para tanto comparou-se o valor medido dos padrões com seu valor nominal a várias temperaturas, obtendo-se uma margem de erro médio de $\pm 0,5\%$ Sólido na faixa de temperatura de 15°C a -10°C, de $\pm 1,2\%$ Sólido nas temperaturas acima de 15°C e de $\pm 0,8\%$ Sólido abaixo de -10°C.

Os sistemas estudados estão mostrados na Tabela III-1 onde pode-se ter uma visão geral do trabalho experimental realizado, as propriedades físicas de todos os hidrocarbonetos utilizados estão mostrados na Tabela III-2:

Tabela III-1 - Descrição dos sistemas estudados

Sistemas Estudados	Resultados Experimentais		
	TPP Viscosimetria	TPP DSC	Quantidade precipitada RMN
Esqualano + C ₂₀ H ₄₂			
Esqualano + C ₂₄ H ₅₀			
Esqualano + C ₂₈ H ₅₈			
Esqualano + C ₃₂ H ₆₆			
Esqualano + C ₃₆ H ₇₄			
C ₁₄ H ₃₀ + C ₂₀ H ₄₂			
C ₁₄ H ₃₀ + C ₂₄ H ₅₀			
C ₁₄ H ₃₀ + C ₂₈ H ₅₈			
C ₁₄ H ₃₀ + C ₃₂ H ₆₆			
C ₁₄ H ₃₀ + C ₃₆ H ₇₄			

Tabela III-2 - Propriedades Físicas¹

Tabela de Propriedades Físicas Utilizadas na Modelagem					
Substância	Tf [°C]	ΔCp [cal/mol.K]	ΔH ^f J/g	δ _l [(cal/cm ³) ^{0,5}]	δ _s [(cal/cm ³) ^{0,5}]
C ₁₄ H ₂₈	5,60		217,62	7,92	9,64
C ₃₀ H ₆₀ *	-38,00	56,53	140,29	7,99**	9,79
C ₂₀ H ₄₂	38,25	21,34	242,59	8,09	10,0
C ₂₄ H ₅₀	50,60	36,71	244,18	8,13	10,1
C ₂₈ H ₅₈	62,25	40,00	246,78	8,22	10,3
C ₃₂ H ₆₆	69,70	54,40	247,75	8,26	10,3
C ₃₆ H ₇₄	76,60	64,17	248,94	8,31	10,5

* Esqualano

**Obtido através da Equação de BWR

¹ Pedersen *et al.* (1991)

Capítulo IV

Resultados Experimentais

Este capítulo traz todos os resultados experimentais obtidos ao longo do trabalho desenvolvido. Para tornar mais didática a apresentação e facilitar uma visualização global dos resultados o capítulo está dividido em duas partes. A primeira trata dos resultados obtidos para a Temperatura de Precipitação de Parafina (TPP) para os diversos sistemas estudados com as duas técnicas experimentais empregadas (Viscosimetria e DSC) e a comparação entre elas; a segunda parte mostra os resultados obtidos para Quantidade de Parafina Precipitada em função da temperatura, via RMN.

Resultados de Temperatura de Precipitação de Parafina

As figuras a seguir contêm resultados experimentais para Temperatura de Precipitação da Parafina (TPP) nas diversas concentrações de soluto, obtidos pelas duas técnicas empregadas para determinação de Temperatura de Precipitação de Parafina, Viscosimetria e DSC, para alguns dos sistemas modelo estudados neste trabalho, com o objetivo de comparação da eficiência das técnicas.

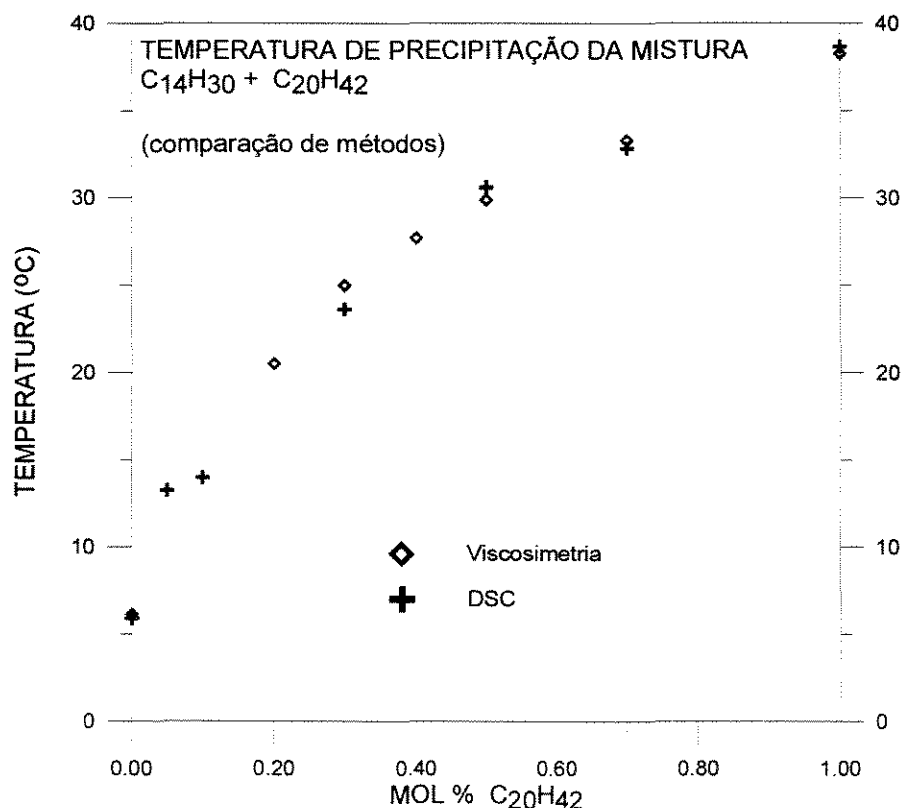


Figura IV-1- Sistema Tetradecano / Eicosano - Comparação de métodos

O que se nota na Figura IV-1 é que à medida que aumenta a quantidade do composto de maior ponto de fusão na mistura binária, aumenta a temperatura de fusão da mistura como um todo.

As Figuras IV-2, IV-3 e IV-4 mostram que embora os valores de TPP obtidos

pelas duas técnicas tenham boa concordância, nas regiões de baixa concentração (faixa de 0 a 0,15% Molar) existe uma maior discrepância.

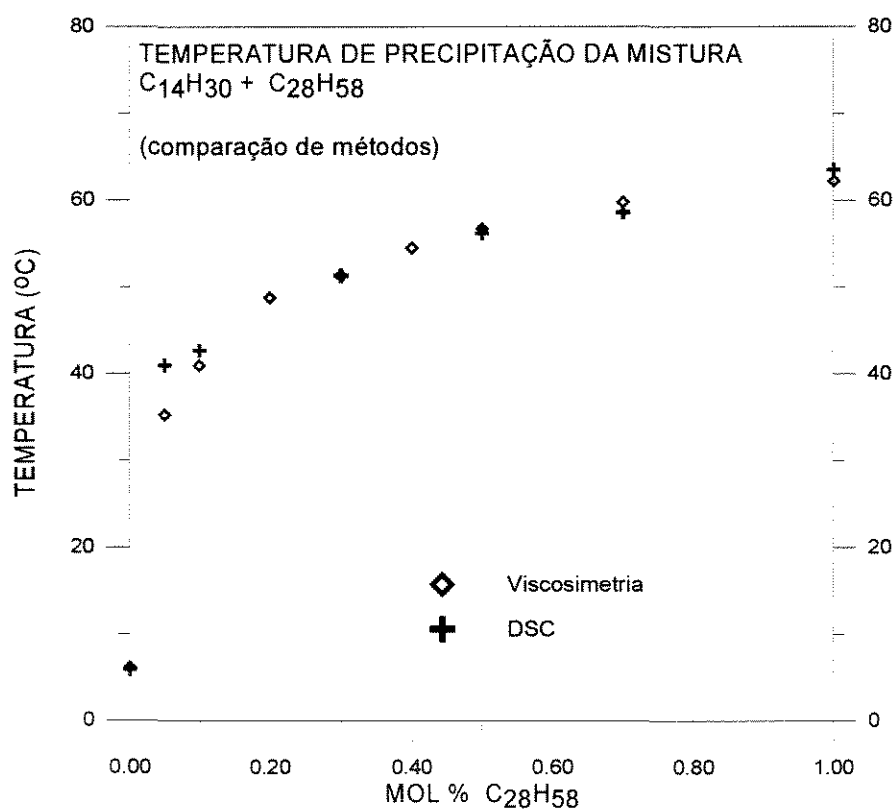


Figura IV-2 - Sistema Tetradecano / Octacosano - Comparação de métodos

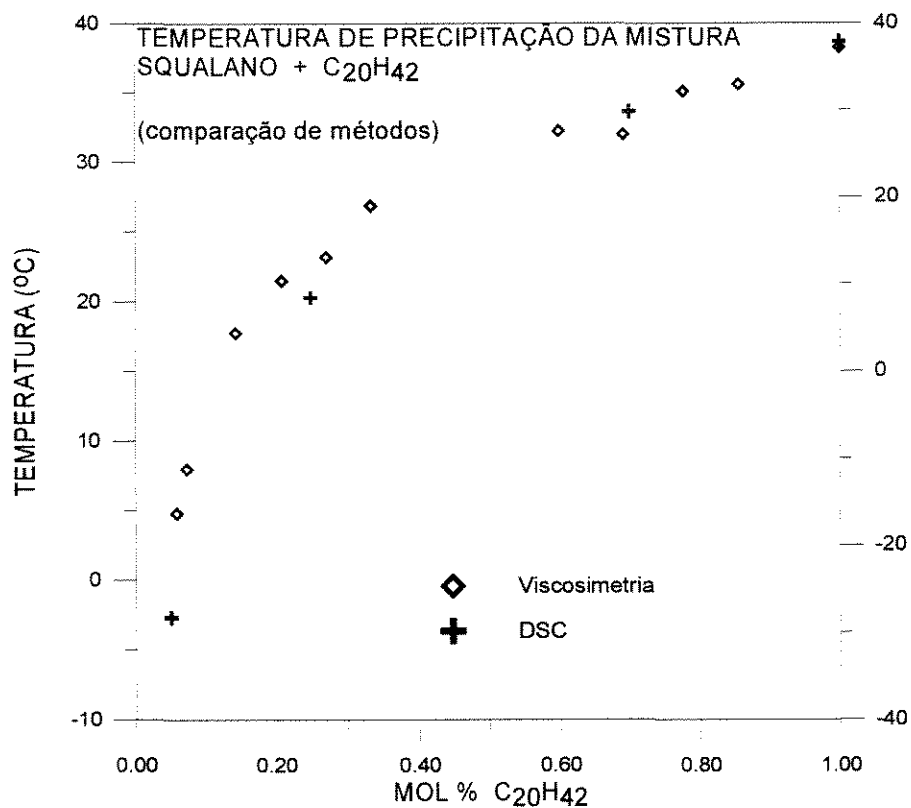


Figura IV-3 - Sistema Esqualano / Eicosano - Comparação de métodos

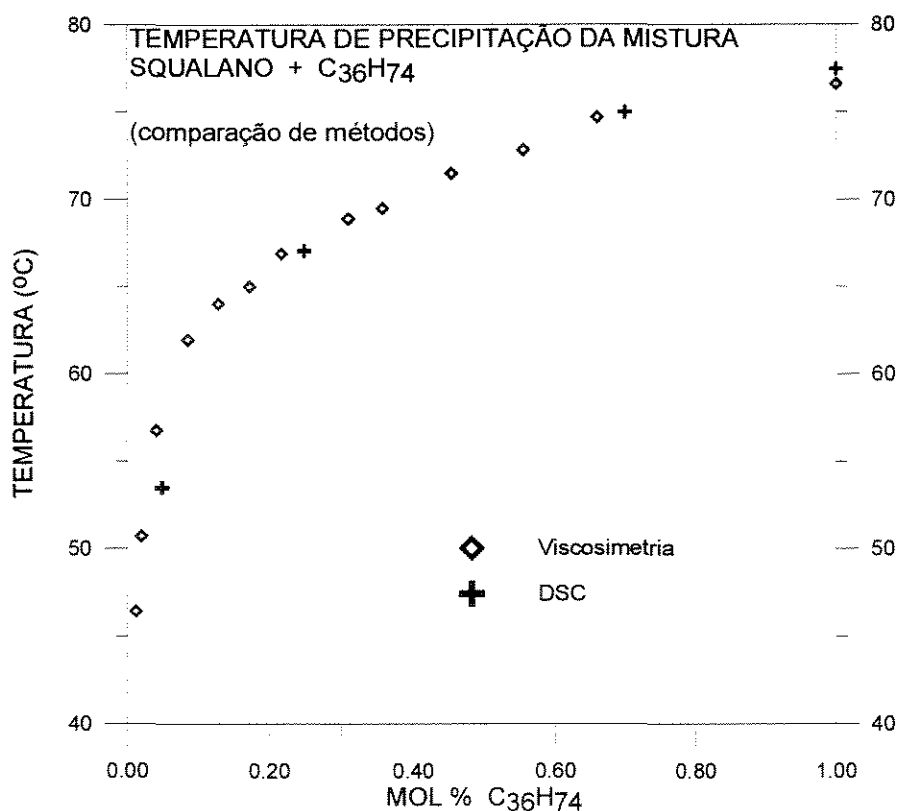


Figura IV-4 - Sistema Esqualano / Hexatriacontano - Comparação de métodos

As diferenças observadas entre as técnicas a baixas concentrações podem estar relacionadas à natureza das medidas realizadas, pois enquanto a técnica de DSC detecta uma mudança de fase em função de Δh (Calor Latente) utilizando sensores de calor de altíssima sensibilidade; a Técnica de Viscosimetria necessita da formação de uma certa quantidade de cristais para que os desvios na viscosidade sejam notados, já que, neste caso, o sensor opera com alterações de torque sendo portanto menos sensível, justificando assim que para baixas concentrações de soluto a precisão seja menor.

A proximidade dos resultados de Viscosimetria dos de DSC não está de acordo com o que mostrava a literatura até então, que sempre apresentava temperaturas mais altas para DSC que as obtidas por Viscosimetria (Hansen *et al.*, 1991), sugerindo um melhor desempenho da técnica de DSC em toda a faixa de concentração. Tal diferença pode não ter sido detectada pelo motivo de os sistemas modelo terem suas TPP's mais bem definida que óleos, isto é, a inflexão gerada na curva de Viscosidade x Temperatura pelo aparecimento dos cristais é mais nítida.

A técnica de DSC fornece, além da TPP, as regiões de temperatura em que ocorrem transições de fase. Na Figura IV-5 o que se vê é uma seqüência de termogramas de DSC organizada em duas colunas, os dois primeiros termogramas são dos compostos puros $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ e $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ respectivamente; os quatro termogramas seguintes são misturas destes dois n-alcanos em que as proporções molares de $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ são 5, 10, 30 e 70%, respectivamente.

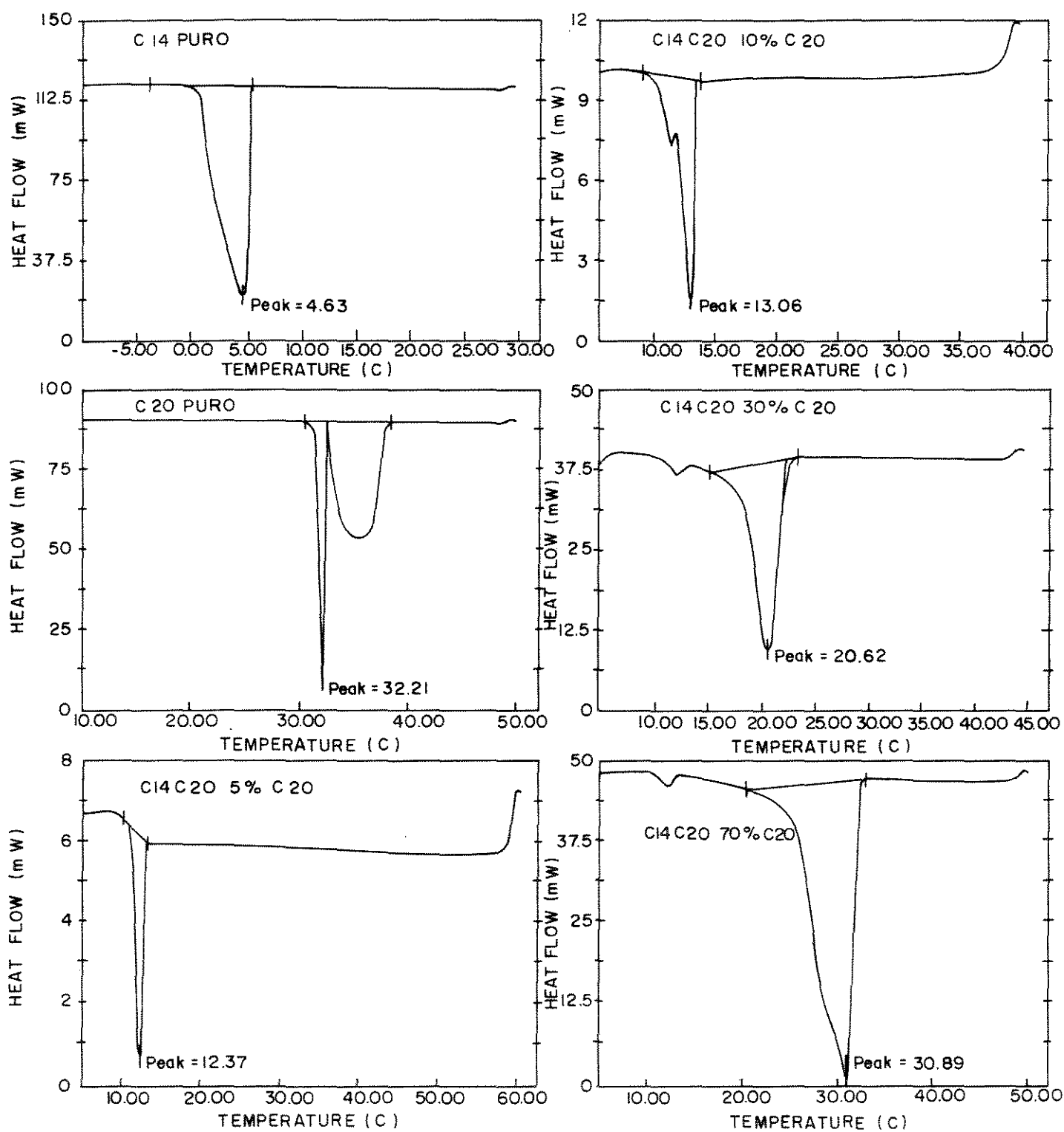


Figura IV-5 - Termogramas de DSC para o sistema Tetradecano / Eicosano

Nota-se que os componentes puros têm regiões de temperatura de cristalização bem definidas e embora o $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ apresente dois picos, por se tratar de um componente puro, apenas uma temperatura de cristalização é possível e o segundo pico pode ser devido a uma reestruturação cristalina. Quando se analisa as misturas o que se observa são regiões de temperatura de precipitação intermediárias àsquelas dos componentes puros. Porém, não se observa mais apenas um pico de cristalização como nos componentes puros, mas em todos os termogramas de misturas vê-se um pico que se forma na região em torno dos 12°C , além do pico principal de cristalização da mistura.

Algumas hipóteses devem ser levantadas baseando-se no que foi exposto acima:

- A presença de um pico de cristalização em região intermediária a dos componentes puros é uma indicação de que a precipitação ocorre na forma de solução sólida, ou seja, formam-se cristais em cuja composição há moléculas dos dois componentes da mistura. Tal observação está coerente com as conclusões de Turner (1971) para misturas binárias de hidrocarbonetos pares mencionadas no Capítulo II;
- O fato de haver uma transição de fase diferente daquela dos componentes puros em uma região intermediária de temperatura entre as temperaturas de cristalização do solvente e do soluto leva à conclusão que existe um Δh^f (variação da entalpia de fusão), envolvido com essa transição, que não é o mesmo dos componentes puros. Neste caso, de precipitação em solução, espera-se que o Δh^f seja menor que o dos componentes puros, pois quanto maior a quantidade do componente de menor tamanho na mistura, mais fácil torna-se o empacotamento das moléculas para a formação da rede cristalina.

Isto é exatamente o que se observa experimentalmente;

- A formação do pico na região de 13°C pode ter duas explicações: ou está havendo uma reestruturação da forma cristalina, ou uma nova solução sólida está em formação nesta região e, nesse caso, a essa temperatura estaríamos diante de duas fases sólidas em equilíbrio. Uma maneira possível de confirmar uma das alternativas acima é fazendo-se um ensaio de difração de Raios-X da amostra, tornando possível a quantificação de todas as formas cristalinas presentes.

A hipótese de um processo de cristalização envolvendo um Calor Latente de Fusão diferente daqueles dos componentes puros vem justificar a correlação para Δh^f desenvolvida por Erickson *et.al* em 1993, na qual foi acrescentado um fator de ajuste igual a 1,14.

A Figura IV-6 mostra o caso da precipitação independente, no caso o sistema Esqualano / n-C₃₆H₇₄, no termograma superior se vê a cristalização do n-C₃₆H₇₄ puro e no inferior a mistura, o pico de transição de fase do Esqualano não é visto por ocorrer a uma temperatura muito baixa. Um outro caso de um termograma de DSC no qual a precipitação ocorre independentemente pode ser visto na Figura IV-7, pois os picos das transições de fase são os mesmos observados para os componentes puros, neste caso, n-C₂₀H₄₂ e n-C₃₆H₇₄ com concentração molar de 50%.

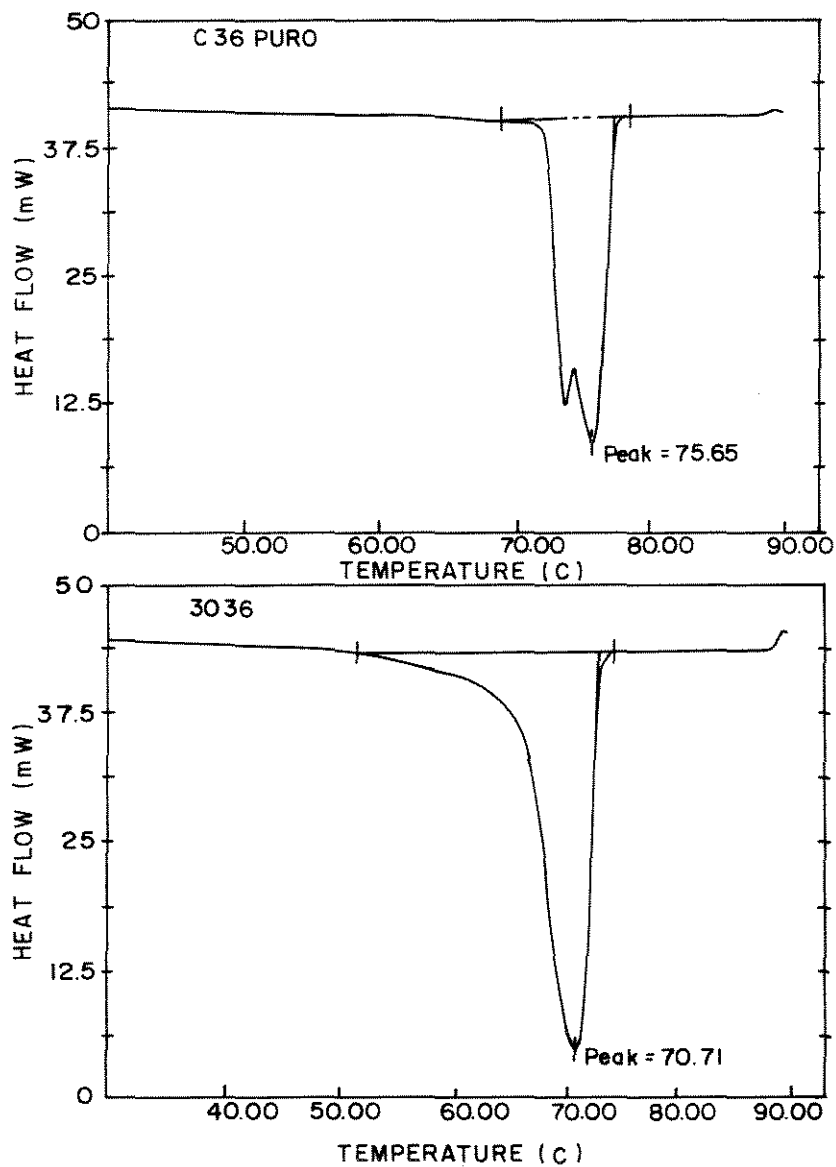


Figura IV-6 - Termogramas de DSC para Hexatriacontano puro e em mistura com Esqualano

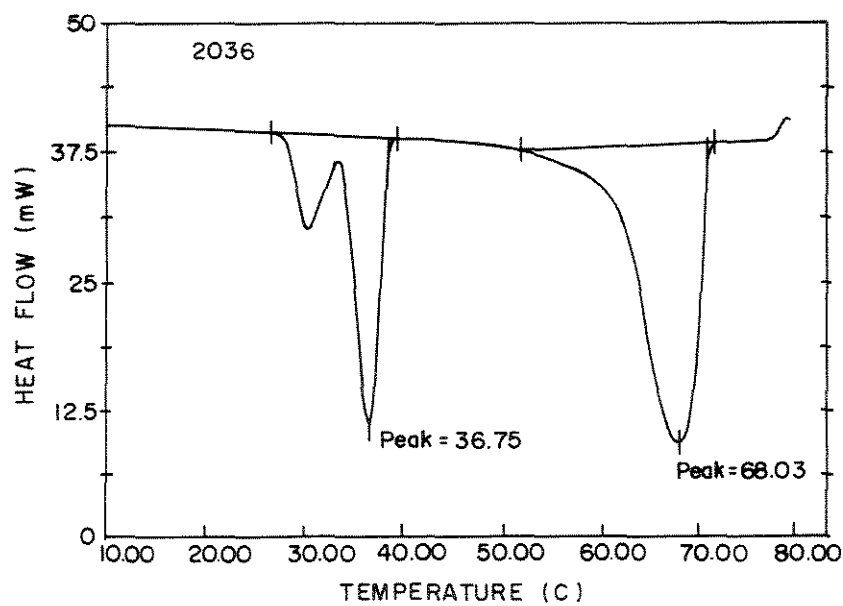


Figura IV-7 - Termograma de DSC - sistema Eicosano / Hexatriacontano

Resultados de Quantidade de Parafina Precipitada em Função da Temperatura

As Tabelas IV-1, IV-2 e IV-3 mostram os valores obtidos para a massa percentual de sólidos em cada amostra em função da temperatura, a concentração de soluto indicada significa que a amostra foi inicialmente preparada com esta quantidade (em termos de massa) do soluto, ou seja, do componente de maior ponto de fusão. Todas as amostras passaram pelo mesmo pré-tratamento térmico, como indicado no Capítulo III, sendo então levadas a um banho termostático para estabilização da temperatura de leitura (a temperatura desejada).

Tabela IV-1 - Fração sólida em função da temperatura (5% soluto)

Fração sólida em função da temperatura [massa sólida %]					
Temp. [°C]	Solvente Tetradecano ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{28}$)		Solvente Esqualano ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$)		
	$n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$ 5%	$n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ 5%	$n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ 5%	$n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$ 5%	$n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ 5%
15	1,96	2,33	0,00	3,90	0,29
10	2,28	2,33	1,36	4,47	4,26
5	31,9	2,17	2,79	4,78	4,70
0	-	-	5,32	5,56	5,66
-5	-	-	5,83	5,82	5,86
-10	-	-	7,07	6,27	6,25

Tabela IV-2 - Fração sólida em função da temperatura (10% soluto)

Fração sólida em função da temperatura [massa sólida %]					
Temp. [°C]	Solvente Tetradecano ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{28}$)		Solvente Esqualano ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$)		
	$n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$ 10%	$n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ 10%	$n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ 10%	$n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$ 10%	$n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ 10%
50	-	6,73	-		
40	4,35	9,78	-		11,04
30	7,17	12,97	-		10,52
20	10,28	15,51	-		9,94
15	11,50	20,17	0,87	7,57	8,02
10	-	-	2,09	6,60	6,94
5	-	-	4,98	6,62	6,65
0	-	-	6,22	6,57	6,60
-5	-	-	6,52	6,55	6,60
-10	-	-	6,71	6,70	6,74

Tabela IV-3 - Fração sólida em função da temperatura (15% soluto)

Fração sólida em função da temperatura [massa sólida %]					
Temp. [°C]	Solvente Tetradecano ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{28}$)		Solvente Esqualano ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$)		
	$n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$ 15%	$n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ 15%	$n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ 15%	$n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$ 15%	$n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ 15%
50	2,02	6,22	7,92	7,93	11,49
40	3,67	14,72	8,81	11,98	15,42
30	13,40	17,69	9,98	15,03	15,73
20	18,35	22,54	5,40	14,45	16,42
15	24,14	31,29	4,17	13,02	17,12
10	25,20	23,14	7,05	12,94	18,04
5	-	-	11,34	15,01	20,62
0	-	-	18,03	16,58	26,19
-5	-	-	21,59	17,92	29,78
-10	-	-	23,84	19,55	29,44

Com os resultados mostrados, fica claro que quanto maior for o teor de parafina presente em um óleo maior é a quantidade de sólido precipitada a uma mesma temperatura. Nota-se ainda que quanto maiores forem as temperaturas de fusão (propriedade que está diretamente relacionado com o Peso Molecular para parafinas não ramificadas) dos solutos, maior será a quantidade de parafina sólida presente no equilíbrio a altas temperaturas, o que indica que além do teor de parafina normalmente analisado, é de grande importância a caracterização da parafina presente no petróleo já que este dado pode ser fundamental para a previsão da quantidade de sólidos presente em uma determinada condição de temperatura.

Pela comparação dos resultados obtidos para cada solvente, nota-se que quanto menor for ponto de fusão do solvente menor é a quantidade de parafina sólida presente na faixa de -5 a 20°C, faixa na qual está a maioria dos oleodutos sub-aquáticos, e que o contrário, ou seja, a presença predominante de solventes de alto ponto de fusão causa um aumento na quantidade de sólidos presentes.

Capítulo V

Modelagem Termodinâmica

Este capítulo descreve detalhadamente todo o cálculo do equilíbrio sólido-líquido com os três modelos utilizados neste trabalho, partindo da consideração inicial de igualdade de fugacidades das fases, no caso do cálculo utilizando o coeficiente de atividade determina-se uma constante de equilíbrio que relaciona as composições de cada componente em cada fase a uma dada temperatura, passando pelo cálculo de todos os termos necessários para a determinação da não idealidade das fases; já no caso do emprego de Equação de Estado utiliza-se a mesma consideração inicial para o cálculo do equilíbrio.

Um último modelo mostra a possibilidade de considerar uma precipitação independente de cada componente da mistura e finalmente mostra a metodologia para o cálculo flash bifásico, que possibilita a previsão da quantidade precipitada em qualquer temperatura.

Cálculo do equilíbrio utilizando o Coeficiente de Atividade - Modelo 1:

O aparecimento do primeiro cristal marca o ponto de transição sólido-líquido. Esta situação é caracterizada pelos critérios de equilíbrio, com a igualdade de temperaturas, pressões e potenciais químicos de cada componente na mistura nas duas fases. A igualdade de potenciais químicos pode se representada pela igualdade das fugacidades,

$$\hat{f}_i^s = \hat{f}_i^l \quad (V-1)$$

em que \hat{f}_i é a fugacidade do componente i na mistura e é igual a

$$x_i \gamma_i f_i \exp\left(\int_0^p \frac{V_i dP}{RT}\right) \quad (V-2)$$

sendo

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (V-3)$$

substituindo então a fugacidade pela sua expressão:

$$x_i^s \gamma_i^s f_i^s \exp\left(\int_0^p \frac{V_i^s dP}{RT}\right) = x_i^l \gamma_i^l f_i^l \exp\left(\int_0^p \frac{V_i^l dP}{RT}\right) \quad (V-4)$$

em que f_i é a fugacidade do componente i puro, usada como referência; o termo exponencial é a correção de Poynting, que reflete a influência da pressão na fugacidade; x_i a composição do componente i puro e γ_i é o coeficiente de atividade, que mostra o afastamento da idealidade, como se vê pela equação (V-3).

Da equação (V-4), obtém-se a constante de equilíbrio que relaciona, para cada

componente, a composição da fase sólida com a composição da fase líquida:

$$K_i^{sl} = \frac{x_i^s}{x_i^l} = \frac{\gamma_i^l}{\gamma_i^s} \cdot \frac{f_i^l}{f_i^s} \cdot \exp\left(\frac{(V_i^l - V_i^s) \cdot \Delta P}{RT}\right) \quad (V-5)$$

assumindo que os Volumes Molares sejam independentes da pressão. Porém nas transições líquido-sólido a variação nos volumes é suficientemente pequena, podendo ser desprezada, fazendo com que a expressão acima torne-se apenas:

$$K_i^{sl} = \frac{x_i^s}{x_i^l} = \frac{\gamma_i^l}{\gamma_i^s} \cdot \frac{f_i^l}{f_i^s} \quad (V-6)$$

A expressão acima indica que a avaliação da distribuição dos i componentes entre as fases sólida e líquida é obtida da multiplicação de duas razões: γ_i^l / γ_i^s que representa a mistura em questão, e f_i^l / f_i^s que reflete apenas as propriedades dos componentes puros.

Determinação da razão f_i^l / f_i^s :

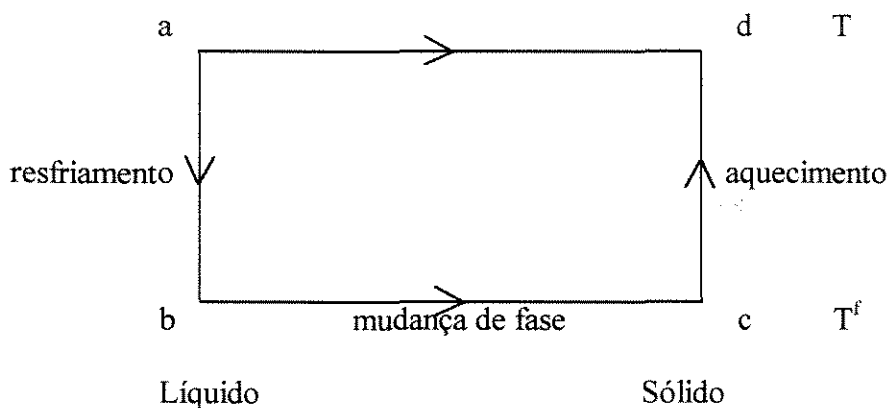
A mudança na energia de Gibbs associada com a transição do componente i da fase sólida para a fase líquida, a uma temperatura T e uma pressão P , é dada pela expressão:

$$\Delta G_i^{sl} = RT \ln \frac{f_i^l}{f_i^s} \quad (V-7)$$

Para calcular esta mudança de energia pode-se utilizar a relação termodinâmica:

$$\Delta G_i^{sl} = -\Delta G_i^{ls} = \Delta H_i^{sl} - T\Delta S_i^{sl} \quad (V-8)$$

O cálculo desta mudança de energia só é possível com a utilização de um processo em três etapas, que descreve a cristalização:



sendo que $\Delta G_{ad}^{ls} = \Delta G_{ab} + \Delta G_{bc} + \Delta G_{cd}$ ou

$$\Delta G_{ad}^{ls} = (\Delta H_{ab} + \Delta H_{bc} + \Delta H_{cd}) - T \cdot (\Delta S_{ab} + \Delta S_{bc} + \Delta S_{cd}) \quad (V-9)$$

como as etapas ab, bc e cd são conhecidas, já que ab e cd são apenas resfriamento e aquecimento respectivamente e bc uma mudança de fase à temperatura constante, temos que:

$$\Delta H_{ab} = \int_{T^f}^T C_p^l \cdot dT, \quad \Delta H_{bc} = -\Delta h^f \quad \text{e} \quad \Delta H_{cd} = \int_{T^f}^T C_p^s \cdot dT \quad (V-10a-b-c)$$

$$\Delta S_{ab} = \int_{T^f}^T \frac{C_p^l}{T} \cdot dT, \quad \Delta S_{bc} = -\frac{\Delta h^f}{T^f} \quad \text{e} \quad \Delta S_{cd} = \int_{T^f}^T \frac{C_p^s}{T} \cdot dT \quad (V-11a-b-c)$$

sendo Δh^f o Calor Latente de Fusão e C_p o Calor Específico à pressão constante,

reagrupando os termos chega-se a:

$$\Delta H_i^{ls} = -\Delta h_i^f + \int_T^{T_i^f} (Cp^l - Cp^s) dT \quad (V-12)$$

e

$$\Delta S_i^{sl} = -\frac{\Delta h_i^f}{T} + \int_T^{T_i^f} \frac{(Cp^l - Cp^s)}{T} dT \quad (V-13)$$

combinando as equações acima e substituindo na expressão da variação da energia de Gibbs, equação (V-7), temos:

$$\frac{f_i^l}{f_i^s} = \exp \left[\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} (Cp^l - Cp^s) dT + \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \frac{(Cp^l - Cp^s)}{T} dT \right] \quad (V-14)$$

ou integrando, tem-se:

$$\frac{f_i^l}{f_i^s} = \exp \left[\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{\Delta Cp_i}{R} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} + \ln \frac{T_i^f}{T} \right) \right] \quad (V-15)$$

Na hipótese da idealidade e aceitando que a variação do calor específico de um componente na transição entre os estados sólido e líquido seja desprezível, obtemos a seguinte expressão:

$$K_i^{sl} = \exp \left[\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) \right] \quad (V-16)$$

que é a expressão simplificada da equação (II-1) obtida por Won.

Determinação da razão γ_i^l / γ_i^s :

O coeficiente de atividade, que representa o afastamento do comportamento de uma solução ideal, pode ser obtido de uma das expressões de energia de Gibbs em excesso para soluções :

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial \Delta G^{Ex}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j [i]} \quad (V-17)$$

Dada a expressão para a variação da energia livre de Gibbs:

$$\Delta G^{Ex} = \Delta H^{Ex} - T \Delta S^{Ex} \quad (V-18)$$

Existem várias teorias para o cálculo de ΔG^{Ex} , entre elas a Teoria das Soluções Regulares (ver Apêndice A), que parte do princípio que a variação da entropia em excesso é igual a zero ($\Delta S^{Ex} = 0$) e que não há variação no volume final devido à mistura, ou seja, ($\Delta V^{Ex} = 0$), o que fornece:

$$\ln \gamma_i = \frac{V_i}{RT} (\delta_m - \delta_i)^2 \quad (V-19)$$

com

$$\delta_m = \sum_i^n \phi_i \cdot \delta_i \quad (V-20)$$

onde δ_i é o parâmetro de solubilidade do componente i puro e ϕ_i sua fração volumétrica.

Tendo em mãos a possibilidade de calcular as duas frações mencionadas, obtém-se então a expressão para a constante de equilíbrio entre as fases:

$$K_i^{sl} = \frac{\gamma_i^l}{\gamma_i^s} \cdot \exp \left[\frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{\Delta C p_i}{R} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} + \ln \frac{T_i^f}{T} \right) \right] \quad (V-21)$$

A equação acima foi utilizada para a modelagem termodinâmica com as seguintes variações:

- Modelo 1-A - ambas as fases ideais (γ_i^s e γ_i^l iguais a 1)
- Modelo 1-B - fase sólida não ideal (γ_i^l igual a 1);
- Modelo 1-C - fase líquida não ideal (e γ_i^s igual a 1) e
- Modelo 1-D - ambas as fases não ideais.

Cálculo do equilíbrio utilizando uma Equação de Estado - Modelo 2:

A utilização de equações de estado no cálculo de equilíbrio de fases é o caminho seguido pela maioria dos simuladores de comportamento de fluidos em reservatórios, baseado nisto resolveu-se também utilizá-lo neste trabalho.

Partindo-se da equação (V-1), básica para qualquer cálculo de equilíbrio e com a intenção de utilizar uma Equação de Estado para a fase líquida, é mais prático expressar as fugacidades da fase líquida em termos do coeficiente de fugacidade (Pedersen *et al*, 1995):

$$f_i^l = x_i^l \phi_i^l P \quad (V-22)$$

onde ϕ_i^l é o coeficiente de fugacidade do componente i na fase líquida e P a pressão.

Para uma fase sólida ideal sua fugacidade pode ser expressa como a seguir:

$$f_i^s = x_i^s f_i^{0s} \quad (V-23)$$

onde f_i^{0s} é a fugacidade padrão do estado sólido do componente i que é relacionada com a fugacidade padrão do estado líquido pela seguinte expressão (Modell, 1983):

$$\Delta G_i^f = RT \ln \left(\frac{f_i^{0s}}{f_i^{0l}} \right) \quad (V-24)$$

onde ΔG_i^f é a variação da energia livre de Gibbs molar associada à transição do componente i puro da fase líquida para a fase sólida à temperatura e pressão do sistema, que pode ser calculada a partir da expressão:

$$\Delta G_i^f = -\Delta H_i^f + T\Delta S_i^f \quad (V-25)$$

agora, combinando as equações (V-24), (V-25) e (V-11-b) a seguinte expressão pode ser encontrada para o cálculo da fugacidade padrão do estado sólido do componente i:

$$f_i^{0s} = f_i^{0l} \exp \left[\frac{-\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) \right] \quad (V-26)$$

A fugacidade padrão do estado líquido para o componente i pode ser calculado com a seguinte expressão:

$$f_i^{0l} = \phi_i^{0l} P \quad (V-27)$$

onde ϕ_i^{0l} é o coeficiente de fugacidade da fase líquida do componente i puro à temperatura e pressão do sistema.

Combinando então as equações (V-23), (V-26) e (V-27) obtém-se, finalmente, a expressão para a fugacidade do componente i na fase sólida:

$$f_i^s = x_i^s \phi_i^{0l} P \exp \left[\frac{-\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) \right] \quad (V-28)$$

Por meio de uma Equação de Estado, calculam-se os valores de ϕ_i^l e ϕ_i^{0l} e por

um processo iterativo de cálculo (Sandler, 1989) encontra-se o valor de T , ou seja, a temperatura do aparecimento do primeiro cristal de sólido, em que justamente se dá o equilíbrio sólido-líquido. No caso do presente trabalho utilizou-se a Equação de Estado de Peng-Robinson (ver Apêndice C) por ser esta uma equação vastamente utilizada na modelagem do comportamento de hidrocarbonetos e de misturas de petróleo.

Cálculo do equilíbrio com a precipitação independente - Modelo 3:

Este com certeza é o modelo mais simples utilizado neste trabalho, pois considera que cada parafina presente na mistura precipite independentemente uma da outra, não formando portanto nenhuma solução na fase sólida, ou seja, este modelo parte do cálculo da solubilidade ideal de um soluto sólido em um solvente líquido, assumindo que a solução seja ideal, ou seja $\gamma = 1$, então temos para a solubilidade a seguinte expressão:

$$\ln \frac{1}{x_i} = \frac{\Delta h_i^f}{RT_i^f} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \ln \frac{T_i^f}{T} \quad (\text{V-29})$$

Esta equação apresenta bons resultados para solubilidade de sólidos em líquidos quando a natureza química do soluto e solvente é similar (Prausnitz, 1986). Obviamente esta equação fornece tanto a solubilidade do componente 1 em 2 como do componente 2 em 1, fazendo o cálculo para diferentes temperaturas ou composições obtém-se a curva de precipitação do sistema binário em questão.

A grande diferença deste modelo para o Modelo 1-A, aquele que considera as fases líquida e sólida ideais, é que no Modelo 1-A considera-se que exista a formação de uma solução na fase sólida, ou seja uma fase sólida com identidade própria para a qual as propriedades são uma espécie de média ponderada das propriedades dos componentes puros com suas composições; já quando considera-se a precipitação independente supõe-se que não haja nenhuma influência de um componente sobre outro, o modelo funciona como se os componentes estivessem precipitando-se separadamente.

Cálculo do flash bifásico:

Uma vez conhecidas as constantes de solubilidade, pode ser feito o cálculo *flash* bifásico sólido-líquido, a temperaturas abaixo da TPP, onde está assegurada a existência de ambas as fases.

Considerando 1 mol de mistura com composição z_i , sofrendo uma separação de fases, formando L moles de fase líquida, com composição x_i^l , e S moles de fase sólida, com composição x_i^s . Então o balanço global de massa é:

$$L + S = 1 \quad (V-30)$$

ou fazendo o balanço de massa para o componente i:

$$L \cdot x_i^l + S \cdot x_i^s = z_i \quad (V-31)$$

sabendo que do equilíbrio:

$$x_i^s = K_i^{sl} \cdot x_i^l \quad (V-32)$$

O sistema formado pelas três equações anteriores pode ser resolvido através das expressões:

$$x_i^l = \frac{z_i}{1 + (K_i^{sl} - 1) \cdot S} \quad (V-33)$$

$$x_i^s = \frac{K_i^{sl} \cdot z_i}{1 + (K_i^{sl} - 1) \cdot S} \quad (V-34)$$

A meta do cálculo será encontrar um valor para S , que satisfaça às condições:

$$\sum_i^n x_i^l = 1 \quad (\text{V-35})$$

$$\sum_i^n x_i^s = 1 \quad (\text{V-36})$$

Para identificar a temperatura em que se forma o primeiro cristal, leva-se em conta duas características importantes deste instante:

1. a massa do primeiro cristal é desprezível, ou seja, $S = 0$;
2. pelo motivo anterior, a composição inicial da mistura não se altera, assim:

$$x_i^l = z_i \quad (\text{V-37})$$

Capítulo VI

Comparação entre Experimentos e Previsões

Este capítulo traz as comparações entre os resultados experimentais e os resultados apresentados pelos três modelos testados neste trabalho. Ao longo da apresentação vão sendo tecidos comentários que levam às conclusões finais.

Os modelos termodinâmicos estudados e descritos em detalhes no Capítulo V estão distribuídos da seguinte maneira:

- Modelo 1 - Considera formação de uma solução sólida utilizando o método dos coeficientes de atividade para o cálculo do equilíbrio sólido-líquido e a Teoria das Soluções Regulares para o cálculo das não idealidades, este modelo foi subdividido da seguinte forma:
 - A - Fase líquida e fase sólida ideais;
 - B - Fase líquida não ideal, com comportamento de solução regular;
 - C - Fase sólida não ideal, com comportamento de solução regular;
 - D - Ambas as fases não ideais, com comportamento de soluções regulares.
- Modelo 2 - Considera a formação de uma solução sólida ideal e utiliza a Equação Estado de Peng-Robinson para descrever a não idealidade da fase líquida;
- Modelo 3 - Considera a precipitação independente dos componentes.

É esperado que em misturas binárias de compostos de cadeias carbônicas muito parecidas haja uma precipitação na forma de uma solução sólida, ou seja, que os cristais formados sejam compostos de uma mistura dos dois componentes (Holder, 1965; Turner, 1971; Sandler, 1989). Porém, nestes casos, o modelo que estipula que a precipitação ocorre de uma maneira independente para prever a temperatura de

precipitação da mistura apresentou um melhor desempenho (Tabela VI-1). Teoricamente, o modelo da precipitação em solução deveria apresentar um melhor desempenho na previsão da TPP. Porém o que se observa é o contrário, isto é, o Modelo 3 fornece TPP's que se ajustam melhor aos pontos experimentalmente determinados, como pode ser observado na Figura VI-1, que mostra as TPP's previstas por todos os modelos empregados em toda faixa de concentração de soluto, inclusive com as variações do Modelo 1, para o sistema formado pelo solvente Tetradecano ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$) e o soluto Eicosano ($n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$). De todos os sistemas estudados este é o que possui os componentes mais similares. Holder (1965) atribui, para sistemas similares a este, que essa discrepância entre a teoria e a prática se deve ao fato de sistemas formados por compostos semelhantes gerarem uma fase sólida cujo comportamento está longe da idealidade.

Os resultados experimentais de DSC sugerem para estes sistemas uma transição de fases diferente da dos componentes puros, conforme descrito no Capítulo IV. Os Modelos 1 e 2 trabalham com os Δh^f 's dos componentes puros e não são capazes de prever que estes componentes, quando misturados, formem uma fase sólida composta de cristais mistos, com um Δh^f diferente, gerado a partir da formação de uma estrutura cristalina diferente daquela dos componentes puros. Isso leva a crer que esse é o motivo principal pelo qual esses modelos não são capazes de apresentar bons desempenhos quando se trata de sistema binário de hidrocarbonetos similares.

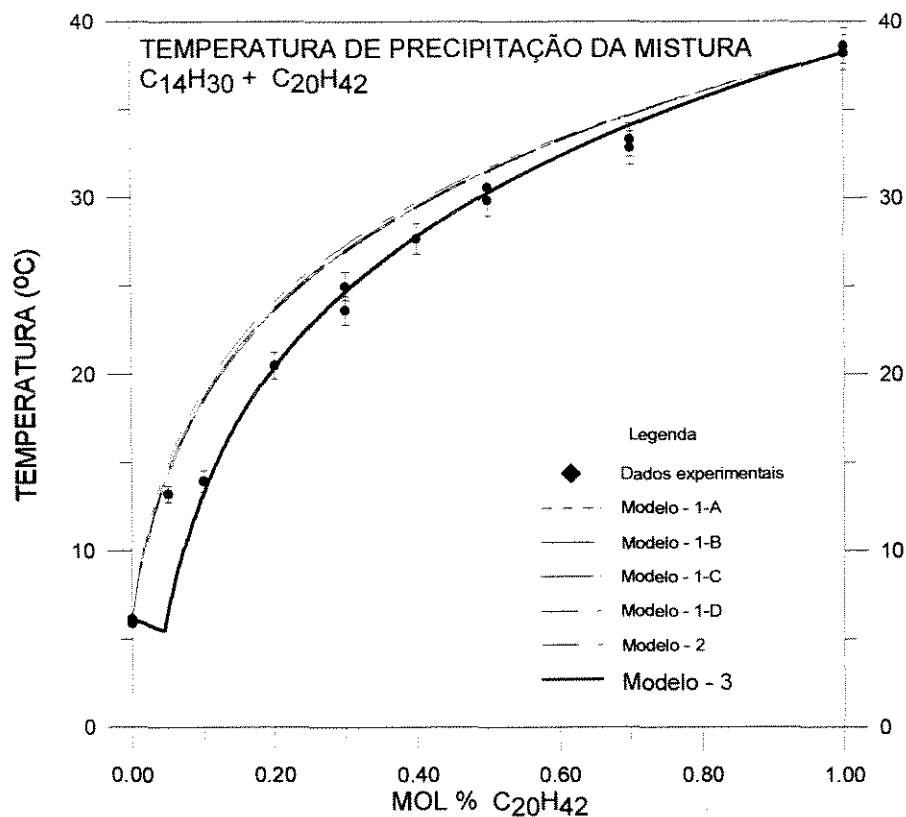


Figura VI-1 - Sistema Tetradecano / Eicosano - TPP

Como para todos os sistemas estudados, os resultados obtidos com os Modelos 1-A, B, C e D são muito parecidos, os resultados dos modelos 1-B e 1-C serão suprimidos das figuras a seguir, apenas por uma questão de estética visual, porém tais resultados encontram-se no Apêndice B.

Tabela VI-1 - TPP Experimental x Modelada Sistema Tetradecano / Eicosano

Sistema n-C ₁₄ H ₃₀ / n-C ₂₀ H ₄₂				
Conc. Mol %	TPP [°C] experimental	Modelo 1-D [°C]	Modelo 2 [°C]	Modelo 3 [°C]
5	-	14,3	14,9	6,5
10	13,3	18,5	19,1	13,3
20	20,5	23,6	24,1	20,4
30	25,0	27,0	27,3	24,7
40	27,7	29,5	29,7	27,8
50	29,9	31,5	31,7	30,3
70	33,3	34,5	34,8	34,1

As Figuras VI-2 e VI-3 mostram as TPP's previstas pelos modelos para os

sistemas com solvente Tetradecano ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$) e solutos Tetracosano ($n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$) e Octacosano ($n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$) respectivamente.

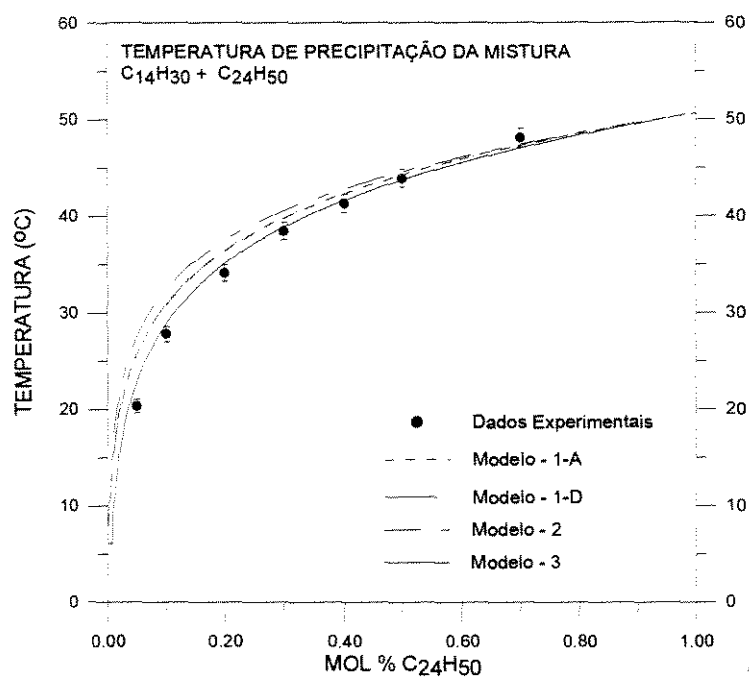


Figura VI-2 - Sistema Tetradecano / Tetracosano - TPP

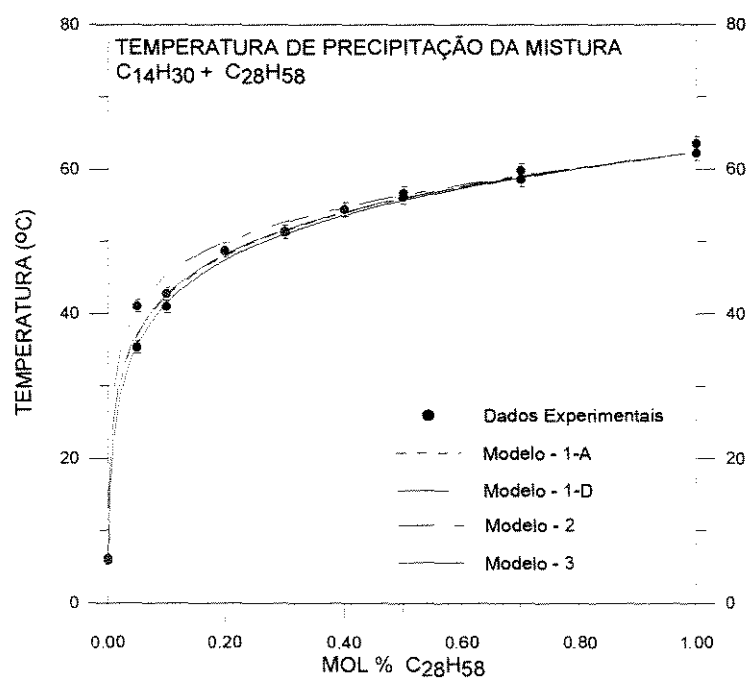


Figura VI-3 - Sistema Tetradecano / Octacosano - TPP

Tabela VI-2 - TPP Experimental x Modelada Sistema Tetradecano / Octacosano

Sistema $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ / $n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$				
Conc. Mol %	TPP [°C] experimental	Modelo 1-D [°C]	Modelo 2 [°C]	Modelo 3 [°C]
5	35,5	37,3	40,7	35,7
10	41,0	42,7	45,4	41,5
20	48,8	48,3	49,9	47,5
30	51,3	51,7	52,7	51,1
40	54,3	54,1	54,7	53,6
50	56,7	56,0	56,4	55,7
70	59,8	59,0	59,1	58,9

Pode-se observar na Tabela VI-2 que os Modelos 1 e 3 já fornecem TPP's mais próximas.

Nas Figuras VI-4 e VI-5 estão os resultados modelados e experimentais dos sistemas formados pelo mesmo solvente anterior e os solutos Dotriacontano ($n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$) e Hexatriacontano ($n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$) respectivamente. A Tabela VI-3 mostra as Temperaturas de Precipitação de Parafinas para este último sistema, mais uma vez confirma-se a observação de que o Modelo 3 apresenta melhores previsões, embora esta melhora seja cada vez menor.

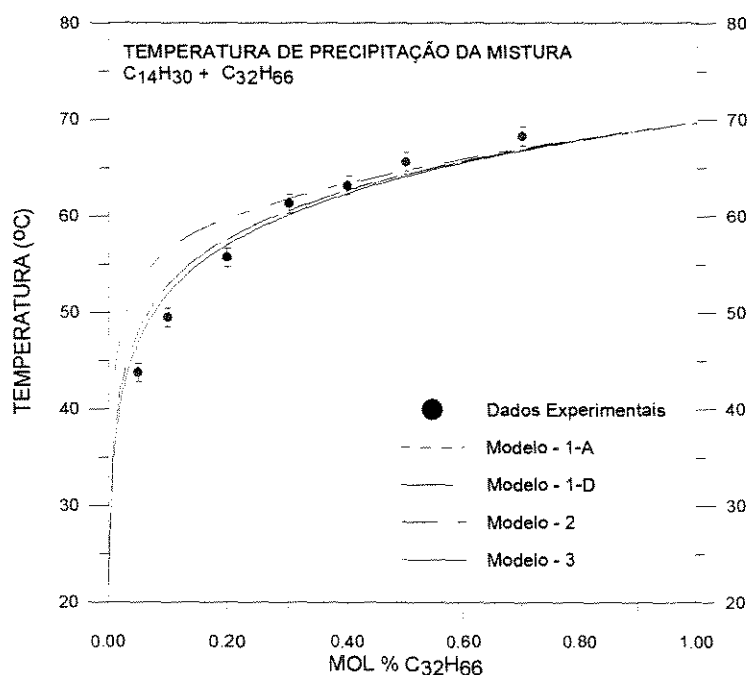


Figura VI-4 - Sistema Tetradecano / Dotriacontano - TPP

Tabela VI-3 - TPP Experimental x Modelada Sistema Tetradecano / Hexatriacontano

Sistema n-C ₁₄ H ₃₀ / n-C ₃₆ H ₇₄				
Conc. Mol %	TPP [°C] experimental	Modelo 1-D [°C]	Modelo 2 [°C]	Modelo 3 [°C]
5	52,9	55,1	55,7	54,0
10	57,9	59,9	60,3	59,0
20	63,0	64,7	65,0	64,1
30	66,5	67,6	67,8	67,1
40	69,1	69,6	69,7	69,3
50	70,6	71,3	71,4	71,1
70	72,6	73,8	73,8	73,7

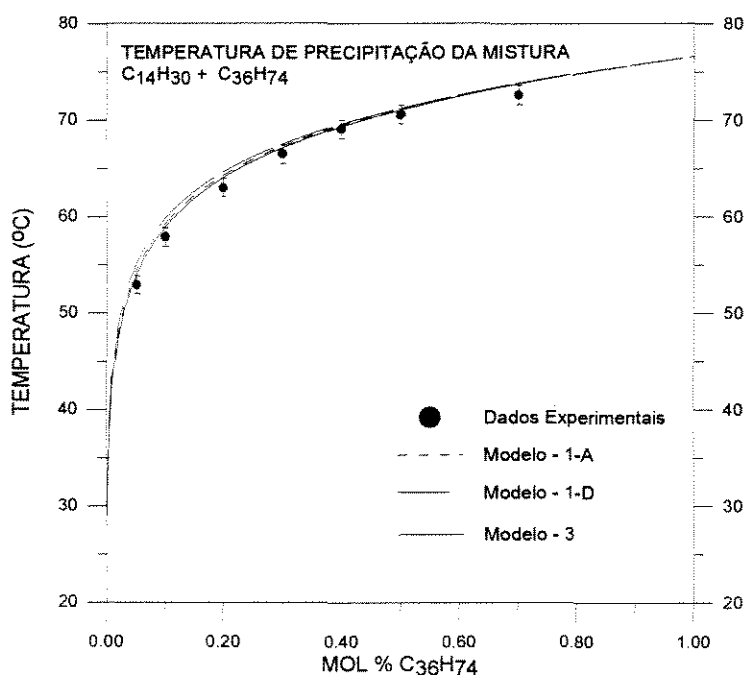


Figura VI-5 - Sistema Tetradecano / Hexatriacontano - TPP

Para todos os sistemas estudados até este ponto, o Modelo 2 (Equação de Estado) não apresentou boas previsões, sendo que elas pioram com o afastamento dos pontos de fusão dos componentes da mistura binária. Isso pode ser uma indicação de que a Teoria das Soluções Regulares utilizada no Modelo 1 para o cálculo das não idealidades das fases seja mais adequada para tais sistemas do que o cálculo pelo coeficiente de fugacidade. A deficiência do Modelo 2 é esperada, e pode ser atribuída a capacidade limitada da Equação de Estado para modelar a fase líquida.

As Figuras VI-6 e VI-7 contêm as TPP's experientais e modeladas para os sistemas formados pelo solvente Esqualano ($C_{30}H_{62}$) e os solutos Eicosano ($n-C_{20}H_{42}$) e Tetracosano ($n-C_{24}H_{50}$). Nestes sistemas nota-se que todos os modelos prevêem resultados muito próximos e, em comparação com os experimentais, existe apenas um pequeno afastamento das previsões a baixas concentrações.

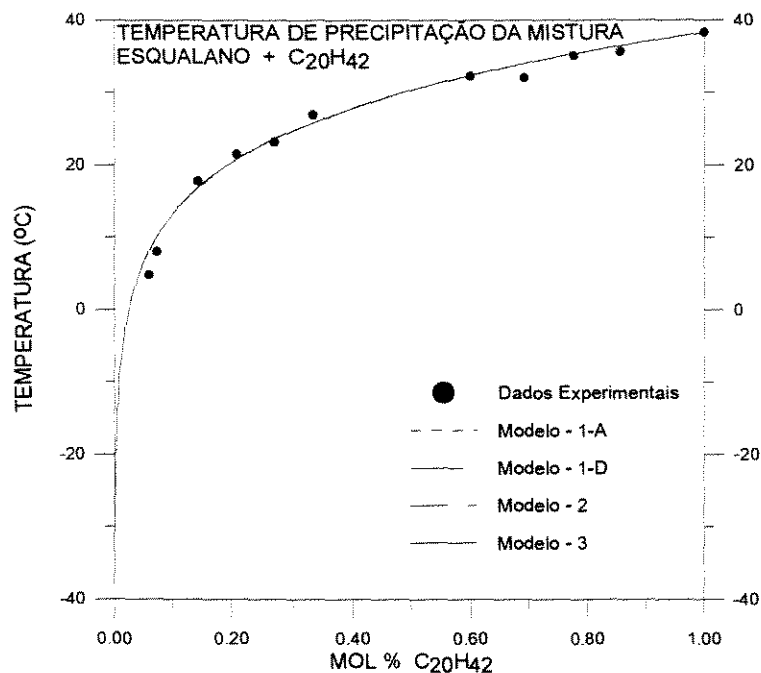


Figura VI-6 - Sistema Esqualano / Eicosano - TPP

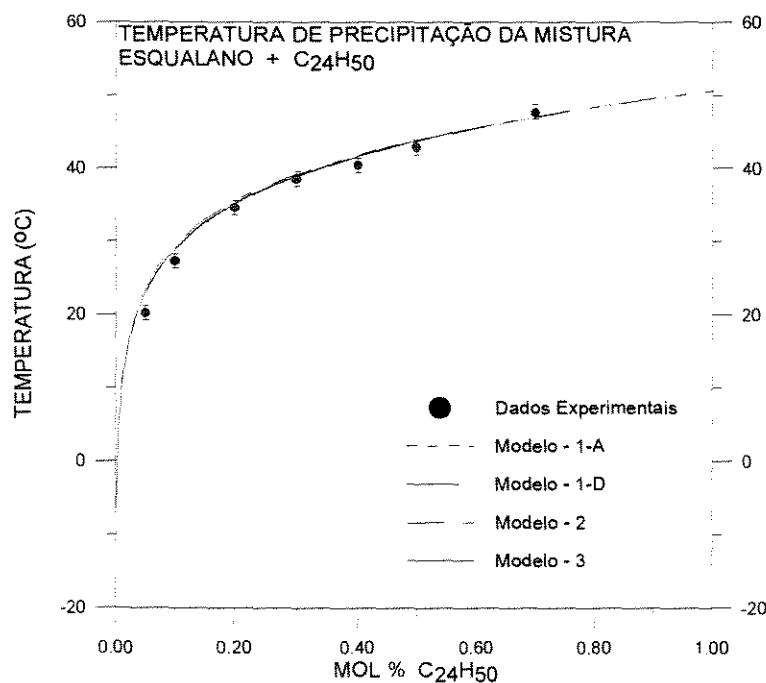


Figura VI-7 - Sistema Esqualano / Tetracosano - TPP

Nos sistemas formados por Esqualano, Octacosano e Dotriacontano respectivamente mostrados nas Figuras VI-8 e VI-9 a seguir, observa-se que o afastamento entre as previsões dos modelos e os resultados experimentais continua mais acentuado nas regiões de baixa concentração de soluto. Mas, em geral, são muito boas e bem melhores que as previsões para os sistemas anteriores.

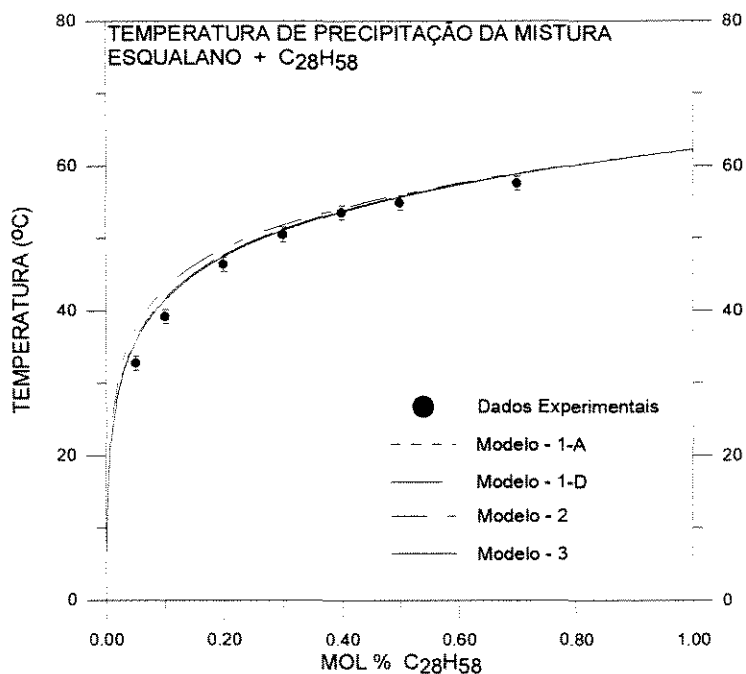


Figura VI-8 - Sistema Esqualano / Octacosano - TPP

Finalmente, na Figura VI-10 tem-se o sistema Esqualano e Hexatriacontano ($n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$) no qual observa-se que a discrepância entre valores experimentais e modelados não se limita mais somente à região de baixas concentrações mas se estende a toda a faixa de concentração.

Também nos sistemas cujo solvente usado foi o Esqualano notou-se que o Modelo 2 teve seu desempenho piorado com o aumento das diferenças dos pontos de fusão dos componentes.

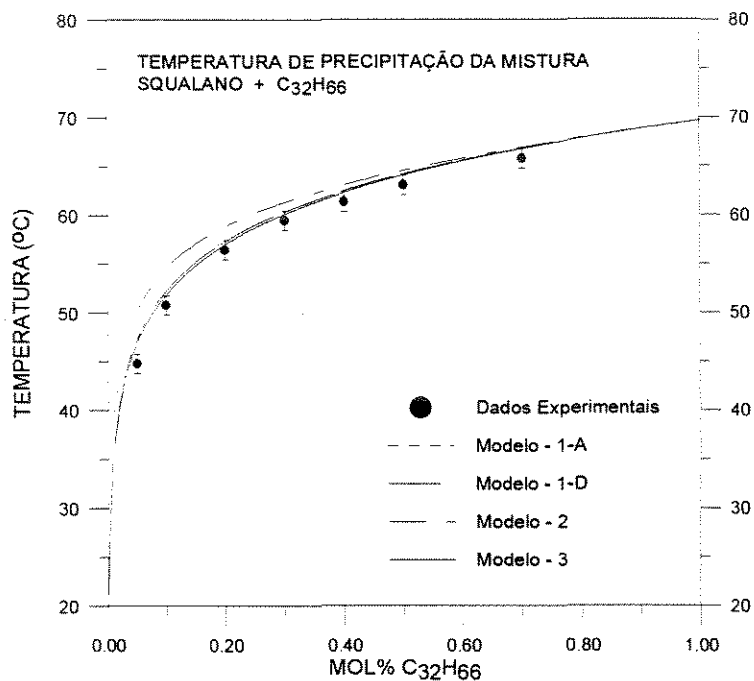


Figura VI-9 - Sistema Esqualano - Dotriacontano - TPP

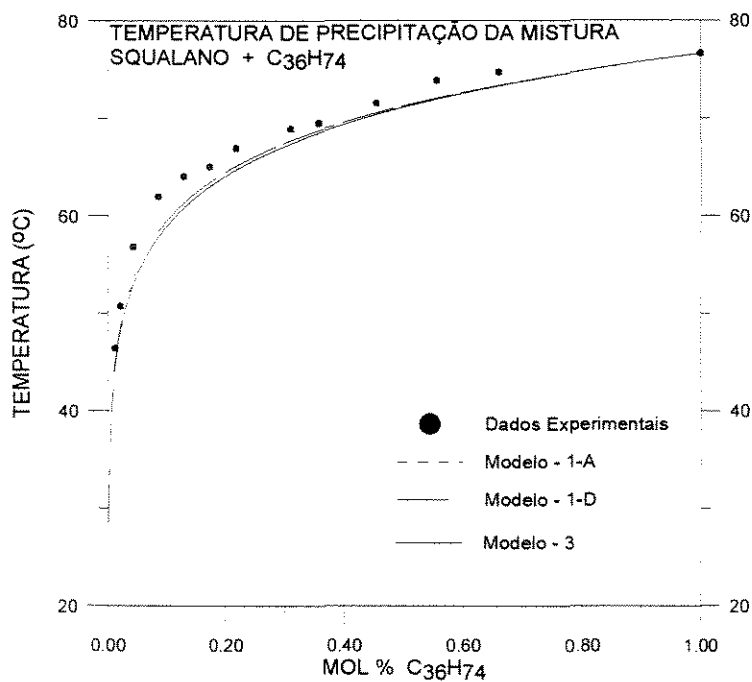


Figura VI-10 - Sistema Esqualano / Hexatriacontano - TPP

É importante ressaltar que, para todos os sistemas estudados, o cálculo das não idealidades das fases, tanto no Modelo 1 quanto no Modelo 2, não foi capaz de melhorar significativamente as previsões de Temperatura de Precipitação de Parafina. Tal fato vem ratificar a hipótese de que o desempenho dos modelos que consideram a formação de

uma solução sólida não é bom, não porque os sistemas estão longe da idealidade mas porque estes modelos não são capazes de levar em consideração a formação de uma estrutura cristalina diferente daquela dos componentes puros.

As Tabelas VI-4 e VI-5 mostram as diferenças médias e máximas entre as TPP's experimentais e modeladas para alguns sistemas estudados. Estes valores mostram que, ainda que o Modelo 3 seja teoricamente o mais adequado somente para aqueles sistemas formados por parafinas pouco similares (na forma, tamanho de cadeia, etc) é ele o que apresenta melhor desempenho para a maioria dos sistemas, sendo que esta melhora tende a aumentar, como se supõe, à medida em que se afastam os pontos de fusão dos componentes da mistura. Contudo, tem de ser levado em consideração o fato de o Modelo 3 prever um ponto eutético para o sistema $C_{14}H_{30}$ / $C_{20}H_{42}$, o que não foi observado experimentalmente.

Tabela VI-4 - Diferenças entre TPP's - solvente Tetradecano

Diferenças entre TPP's -Previsão e Experimental [°C]						
Sistema	Modelo 1-D		Modelo 2		Modelo 3	
	Médio	Máximo	Médio	Máximo	Médio	Máximo
$C_{14}H_{30}$ / $C_{20}H_{42}$	2,5	5,2	2,8	6,9	0,3	4,9
$C_{14}H_{30}$ / $C_{28}H_{58}$	0,8	3,3	1,9	3,4	0,7	2,6
$C_{14}H_{30}$ / $C_{36}H_{74}$	1,3	2,2	1,6	2,8	0,8	2,1

Tabela VI-5 - Diferenças entre TPP's - solvente Esqualano

Diferenças entre TPP's -Previsão e Experimental [°C]						
Sistema	Modelo 1-D		Modelo 2		Modelo 3	
	Médio	Máximo	Médio	Máximo	Médio	Máximo
Esqualano / $C_{20}H_{42}$	1,2	3,4	1,2	3,6	1,1	3,3
Esqualano / $C_{28}H_{58}$	1,5	3,2	2,2	4,8	0,8	2,9
Esqualano / $C_{36}H_{74}$	1,8	3,7	1,9	3,9	2,1	4,2

Resultados de Quantidade de Parafina Precipitada em função da Temperatura

Os resultados obtidos para a Quantidade de Parafina Precipitada em função da temperatura estão mostrados nas figuras a seguir em comparação aos resultados dos Modelos 1 e 3. Nas Figuras VI-11, VI-12 e VI-13 encontram-se os teores de sólido (porcentagem de sólido em relação à massa total) variando com a temperatura para o sistema Tetradecano / Octacosano, com concentrações iniciais de soluto de 5, 10 e 15% (em peso) respectivamente.

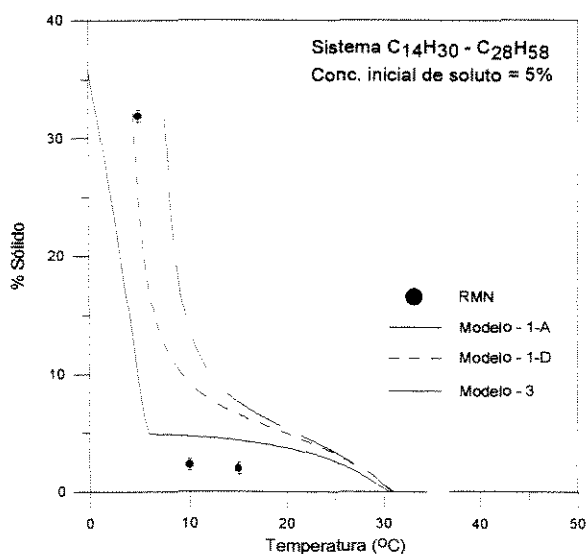


Figura VI-11 - Fração Sólida - Sistema Tetradecano / Octacosano 5%

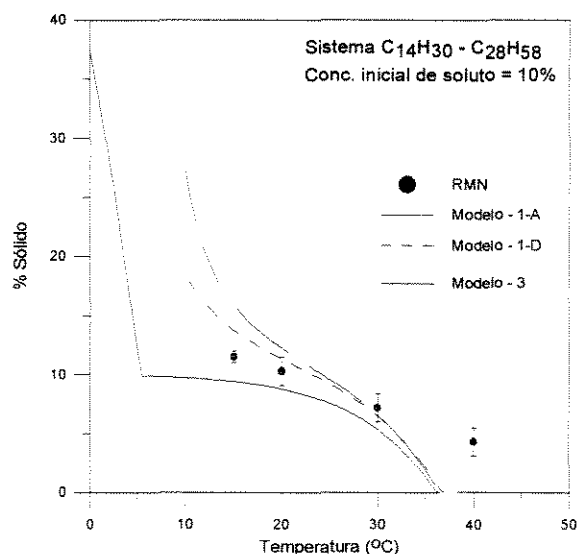


Figura VI-13 - Fração Sólida - Sistema Tetradeca / Octacosano 10%

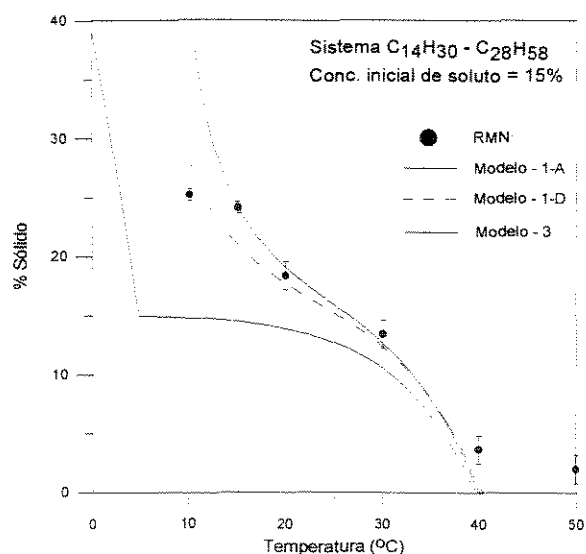


Figura VI-12 - Fração Sólida - Sistema Tetradecano / Octacosano 15%

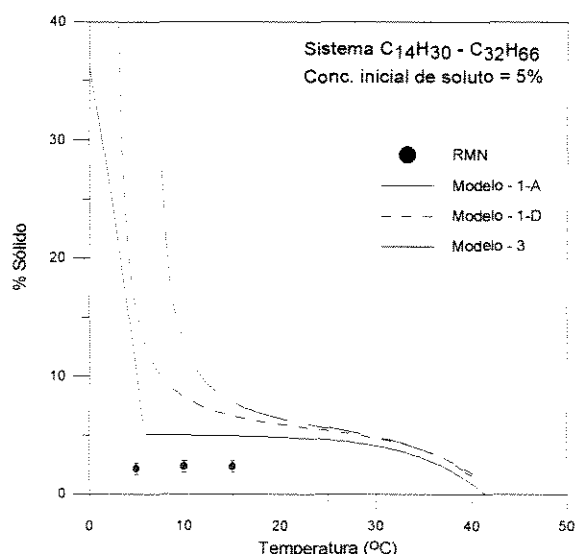


Figura VI-14 - Fração Sólida - Sistema Tetradecano / Dotriacontano 5%

O que se pode observar é que nas concentrações de 10 e 15% parece predominar o Modelo 1, que trata a fase sólida como uma solução dos componentes da mistura, já na concentração de 5% não se pode afirmar com certeza que é o Modelo 3 que funciona melhor devido à escassez de pontos experimentais. As Figuras VI-14, VI-15 e VI-16 trazem a mesma comparação entre resultados experimentais e modelados para o sistema Tetradecano e Dotriacontano nas concentrações 5, 10 e 15% (em peso), também neste caso, para as duas últimas concentrações o Modelo 1 tem melhor desempenho e a 5% o Modelo 1 está mais próximo.

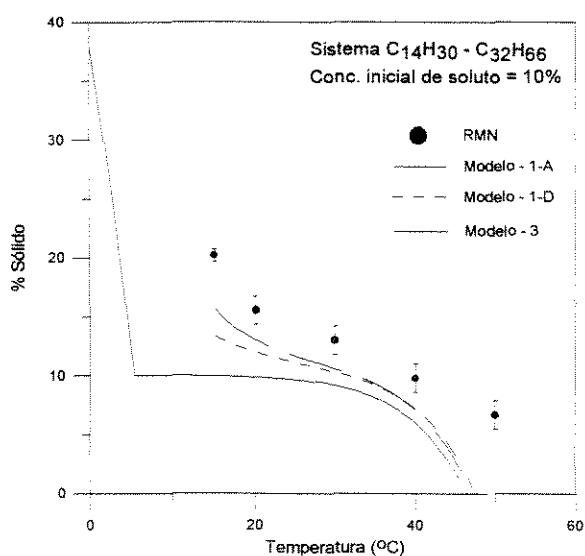


Figura VI-15 - Fração Sólida - Sistema Tetradecano / Dotriacontano 10%

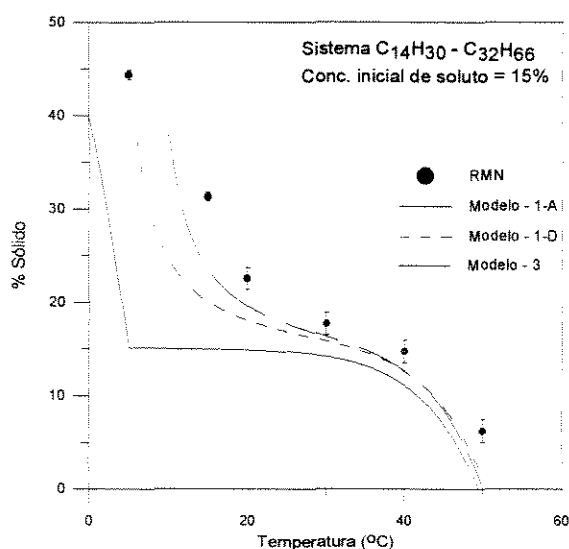


Figura VI-17 - Fração Sólida - Sistema Tetradecano / Dotriacontano 15%

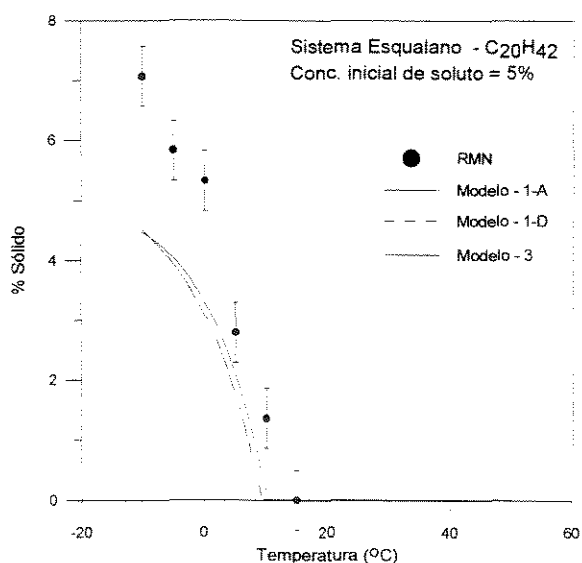


Figura VI-16 - Fração Sólida - Sistema Esqualano / Eicosano 5%

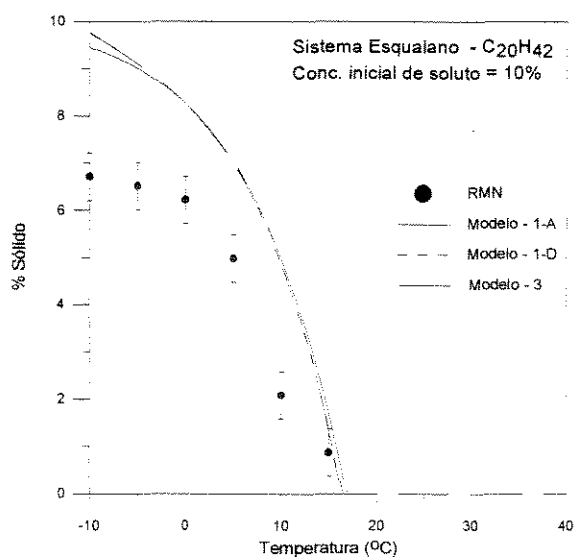


Figura VI-18 - Fração Sólida - Sistema Esqualano / Eicosano 10%

As Figuras VI-17, VI-18 e VI-19 mostram a comparação dos resultados experimentais e modelados para o sistema no qual o solvente utilizado é o Esqualano e o soluto o Eicosano, nas concentrações iniciais de 5, 10 e 15% respectivamente. Neste caso os resultados dos Modelos 1 e 3 são muito parecidos e de acordo, no que diz respeito à forma da curva, com os resultados experimentais.

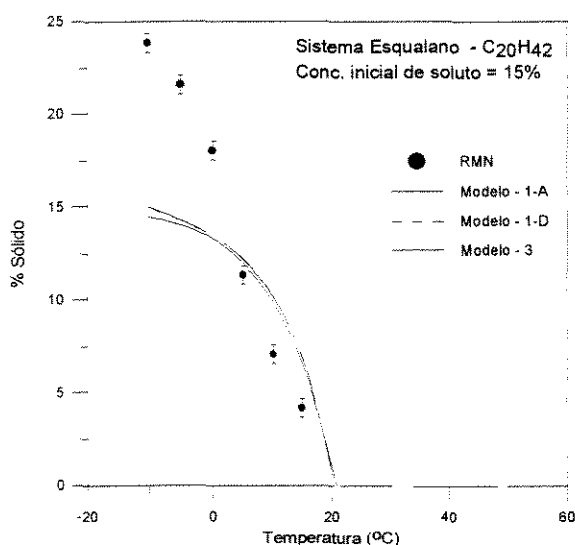


Figura VI-19 - Fração Sólida - Sistema Esqualano / Eicosano 15%

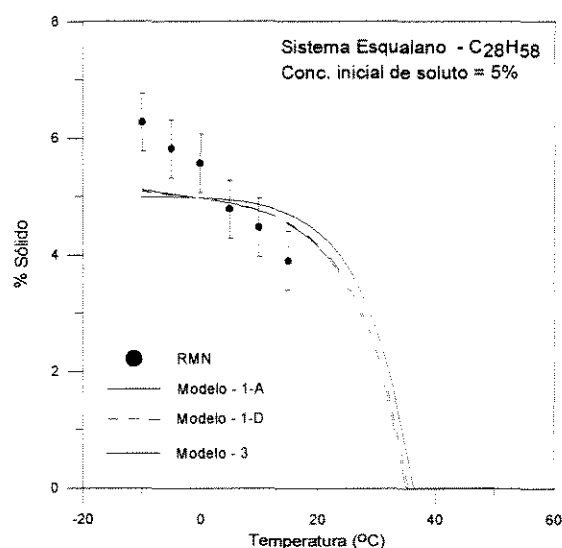


Figura VI-21 - Fração Sólida - Sistema Esqualano / Octacosano 5%

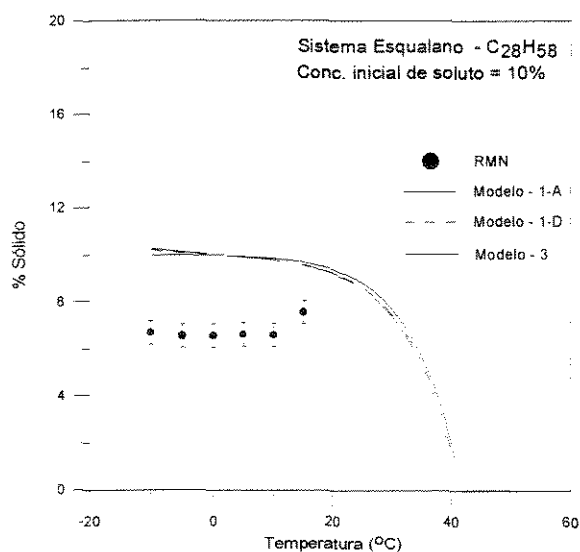


Figura VI-20 - Fração Sólida - Sistema Esqualano / Octacosano 10%

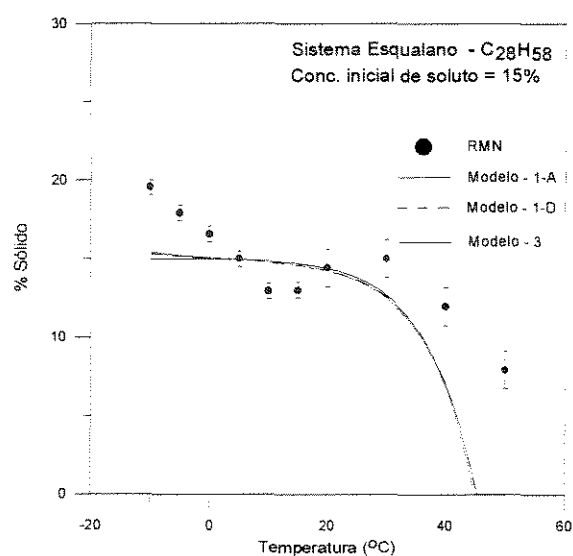


Figura VI-22 - Fração Sólida - Sistema Esqualano / Octacosano 15%

Tratando-se ainda do solvente Esqualano, desta vez com o soluto Octacosano, os resultados experimentais em comparação aos modelados encontram-se nas Figuras VI-20, VI-21 e VI-22, com as concentrações iniciais de soluto de 5, 10 e 15%, nesta ordem. E finalmente, para o soluto Dotriacontano as Frações Sólidas em relação à Temperatura estão apresentadas nas Figuras VI-23, V-24 e VI-25.

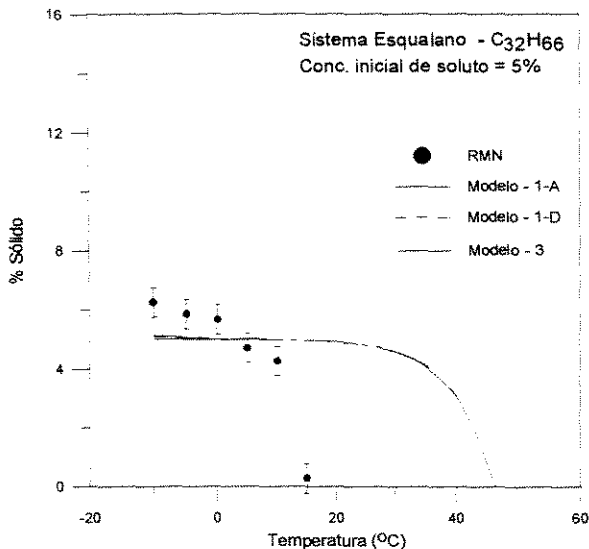


Figura VI-23- Fração Sólida - Sistema Esqualano / Hexatriacontano 5%

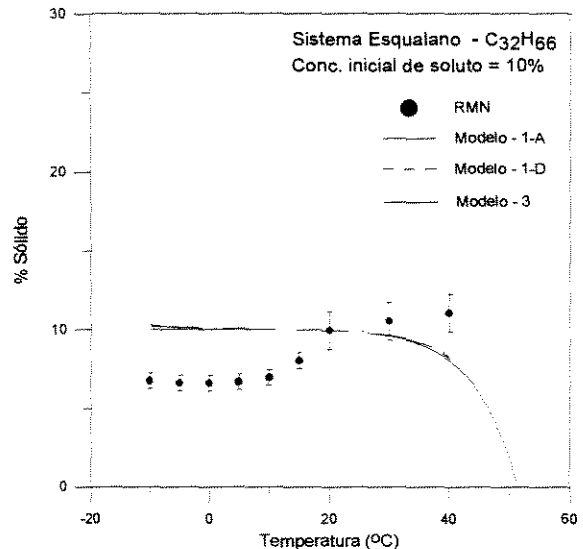


Figura VI-25 - Fração Sólida - Sistema Esqualano/Hexatriacontano 10%

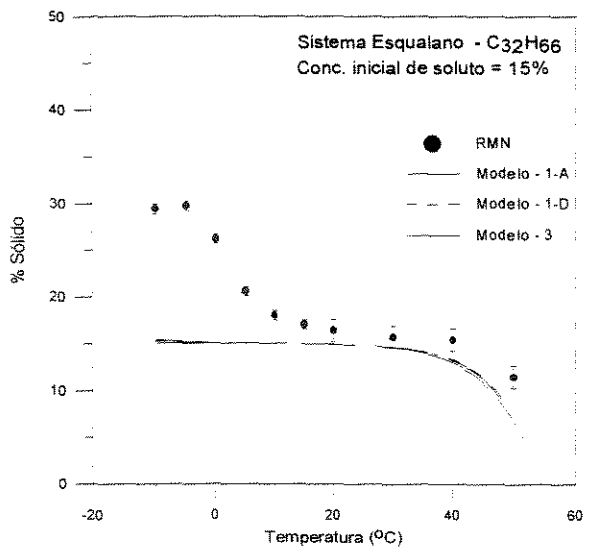


Figura VI-24 - Fração Sólida - Sistema Esqualano / Hexatriacontano 15%

A descontinuidade vista nas curvas de Fração Sólida previstas pelo Modelo 3, nos sistemas com solvente Tetradecano, tem a seguinte explicação: como este modelo trata os componentes da fase sólida independentemente, sempre na temperatura de 5,6°C começa a precipitação do próprio solvente (Tetradecano) causando um grande aumento na massa de sólidos formados. Isto não pode ser visto nos sistemas com solvente Esqualano devido ao seu ponto de fusão (-38°C) estar abaixo da temperatura na qual realizou-se os ensaios de Fração Sólida. Nestes sistemas pode-se notar que a quantidade máxima de sólido precipitada é igual à concentração inicial de soluto.

Nos sistemas estudados pode-se afirmar, de uma maneira geral, que a quantidade precipitada não segue a mesma tendência da Temperatura de precipitação, ou seja, enquanto na TPP a curva de temperatura tende a indicar que a precipitação ocorre de maneira independente nos compostos semelhantes; isso não é observado para a quantidade precipitada em função da temperatura, ao contrário, nesse caso o que parece prevalecer é a precipitação em solução. Essa é mais uma evidência de que a precipitação ocorre na realidade com a formação de uma solução sólida e não independentemente.

O Ajuste dos Modelos Termodinâmicos

Observou-se no capítulo anterior que nem sempre o cálculo das não idealidades é suficiente para que a previsão de uma propriedade possa ser considerada eficaz, pois diferenças moleculares tais como tamanho, geometria, polaridade, etc. podem causar desvios somente calculáveis através de parâmetros particulares introduzidos aos modelos.

Este capítulo traz um estudo dos ajustes dos modelos, que nada mais é que introduzir um fator empírico à expressão para o cálculo do coeficiente de atividade ou um parâmetro delta à Equação de Estado de Peng-Robinson; além disto é feita novamente uma comparação com os resultados experimentais, desta vez com objetivo de mostrar o efeito produzido pelo ajuste.

O ajuste do Modelo 1 (Coeficiente de Atividade):

Como pode ser observado no Apêndice A, a Teoria das Soluções Regulares é praticamente idêntica à de van Laar, com a única e fundamental diferença de estar livre das limitações da equação de estado de van der Waals, ou de qualquer outra equação de estado.

Hoje sabe-se que a suposição feita por Hildebrand e Scatchard em sua teoria, a das Soluções Regulares, segundo a qual a não há entropia em excesso e que a mistura é isométrica, ou seja, também não há volume em excesso devido à mistura, não é correta mesmo para misturas muito simples, porém devido ao cancelamento dos erros esta suposição freqüentemente não chega a comprometer o cálculo da energia de Gibbs em excesso (Prausnitz, 1986). Entretanto o maior problema da teoria é a hipótese da média geométrica adotada para descrever as interações entre duas moléculas. Este problema pode ser aliviado se ao invés de escrever a equação para as interações binárias na forma:

$$c_{12} = (c_{11} \cdot c_{22})^{1/2} \quad (\text{VII-1})$$

escrevê-la de uma forma mais geral:

$$c_{12} = (1 - \ell_{12}) \cdot (c_{11} \cdot c_{22})^{1/2} \quad (\text{VII-2})$$

onde ℓ_{12} é uma constante pequena, próxima de zero, característica da interação entre duas moléculas diferentes entre si.

Em misturas de componentes químicos similares entre si, os desvios oriundos da média geométrica são conseqüências das diferenças na forma molecular e no empacotamento molecular. A impossibilidade de se descrever adequadamente a organização molecular na fase líquida é uma das principais causas de falha nas teorias de soluções existentes.

Quando a equação (VII-2) é usada no lugar da equação (VII-1), o cálculo do Coeficiente de Atividade é dado pelas expressões:

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1 \phi_2^2}{RT} \left[(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2\ell_{12} \delta_1 \delta_2 \right] \quad (\text{VII-3})$$

e

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_2 \phi_1^2}{RT} \left[(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2\ell_{12} \delta_1 \delta_2 \right] \quad (\text{VII-4})$$

As equações (VII-3) e (VII-4) mostram que se a diferença entre os parâmetros de solubilidade for pequena, mesmo um pequeno valor de ℓ_{12} pode afetar significativamente o valor do coeficiente de atividade. Este fato mostra que a Teoria das Soluções Regulares não pode ser totalmente confiável à medida que os parâmetros de solubilidade das substâncias em questão se aproximam, tornando, neste caso, primordial a correção do cálculo do coeficiente de atividade com o fator ℓ_{12} .

Um dos mais recentes aperfeiçoamentos da Teoria das Soluções Regulares foi a

troca da suposição da entropia ideal de mistura pelas equações de Flory-Huggins, que em 1941 trabalhando independentemente sugeriram uma nova expressão para a entropia de mistura, para a mistura de moléculas de tamanhos consideravelmente diferentes. Porém, para moléculas cujo tamanho é aproximadamente o mesmo, esta medida revelou-se inócua (Prausnitz *et.al*, 1986).

Baseado no que foi exposto acima, foram feitas regressões não lineares dos dados obtidos experimentalmente, com a finalidade de determinar para cada sistema o parâmetro ℓ_{12} na expectativa de tornar os resultados do modelo termodinâmico mais próximos aos reais.

A seguir são mostrados os resultados destas regressões juntamente com o efeito do parâmetro de ajuste para aqueles sistemas nos quais houve um desvio mais acentuado entre os dados experimentais e os modelados.

Resultados Ajustados de Temperatura de Precipitação de Parafina

A Tabela VII-1 contém os resultados do ajuste realizado para o sistema Tetradecano / Hexatriacontano, o que se pode notar é que a curva ajustada apresenta melhores resultados principalmente a baixas concentrações. Os mesmos resultados podem ser observados na Figura VII-1.

Tabela VII-1 - Sistema Tetradecano + Hexatriacontano - Ajustado

Temperatura de Precipitação de Parafina - [°C]			
Solvente: Tetradecano (n-C ₁₄ H ₃₀)		Soluto: Hetratriacontano (n-C ₃₆ H ₇₄)	
Conc.Soluto Mol%	Viscosimetria	Modelo 1-D	Mod. 1-D ajustado $\ell_{12} = -0,003682$
5	52,9	55,1	52,7
10	57,9	59,9	57,9
20	63,0	64,7	63,4
30	66,5	67,6	66,7
40	69,1	69,6	69,2
50	70,6	71,3	71,0
70	72,6	73,8	73,7

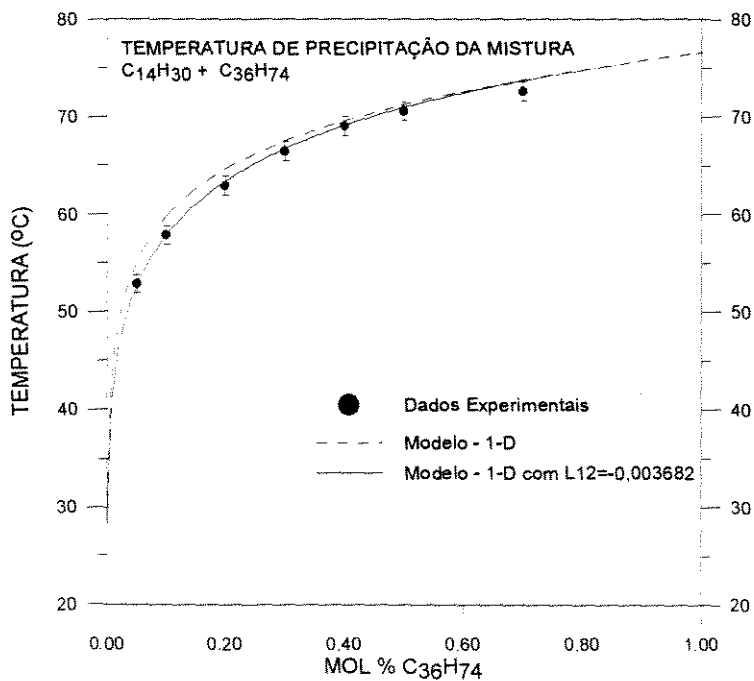


Figura VII-1 - Sistema Tetradecado / Hexatriacontano - Ajustado

A Tabela VII-2 e a Figura VII-2 trazem o efeito da inserção do parâmetro ℓ_{12} no Modelo 1-D para o sistema Esqualano / Octacosano.

Tabela VII-2 - Sistema Esqualano + Octacosano - Ajustado

Temperatura de Precipitação de Parafina - [°C]			
Solvente: Esqualano ($C_{30}H_{62}$)		Soluto: Octacosano ($n-C_{28}H_{58}$)	
Conc.Soluto Mol%	Viscosimetria	Modelo 1-D	Mod. 1-D ajustado $\ell_{12} = -0,003603$
5	32,8	36,0	33,3
10	39,2	41,8	39,2
20	46,4	47,7	45,6
30	50,5	51,2	49,6
40	53,6	53,8	52,6
50	54,9	55,8	54,9
70	57,6	58,9	58,6

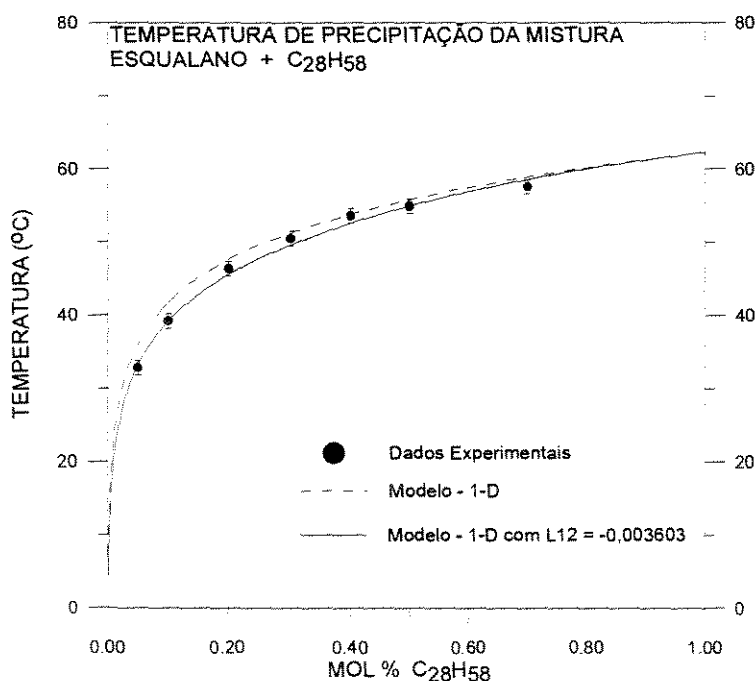


Figura VII-2 - Sistema Esqualano / Octacosano - Ajustado

E a Tabela VII-3 acompanha da Figura VII-3 contém o mesmo ajuste para o sistema formado pelo solvente Esqualano e pelo solvente Hexatriacontano.

Vê-se nestes resultados que o Modelo 1-D, ou seja, aquele que calcula o equilíbrio pelo método dos Coeficientes de Atividades e as não idealidades pela Teoria

Tabela VII-3 - Sistema Esqualano + Hexatriacontano - Ajustado

Temperatura de Precipitação de Parafina - [°C]				
Solvente: Esqualano ($C_{30}H_{62}$)		Soluto: Hexatriacontano ($n-C_{36}H_{74}$)		
Conc.Soluto Mol%	Viscosimetria	DSC	Modelo 1-D	Mod. 1-D ajustado $\ell_{12} = 0,003056$
1,25	46,4		45,4	47,7
2,09	50,7		48,6	51,1
4,20	56,8	53,5	53,4	55,8
8,48	62,0		58,3	60,6
12,83	64,0		61,3	63,3
17,25	65,0		63,6	65,2
21,75	66,9	65,1	64,1	66,7
30,99	68,9		67,7	68,9
35,73	69,5		68,7	69,8
45,47	71,5		70,5	71,3
55,58	73,8		72,0	72,5
66,06	75,7	75,0	73,4	73,6
100,00	76,6		76,6	76,6

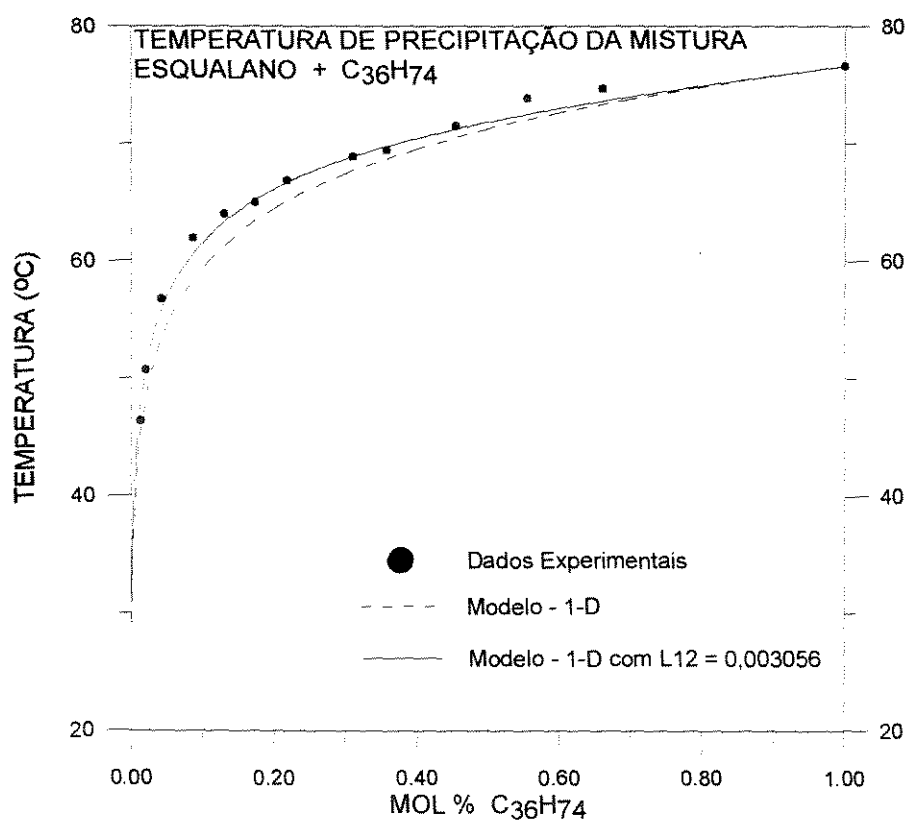


Figura VII-3 - Sistema Esqualano / Hexatriacontano - Ajustado

das Soluções Regulares, pode ser ajustado aos dados experimentais através do parâmetro de ajuste ℓ_{12} . Não se pode descartar o fato de que o ajuste através desse parâmetro pode tanto estar corrigindo o coeficiente de atividade das fases como também pode, ainda que indiretamente, estar corrigindo o Δh^f utilizado.

Resultados para Quantidade Precipitada em Função da Temperatura

O ajuste do Modelo 1-D com o parâmetro ℓ_{12} pode ser feito, para Quantidade de Parafina Precipitada em função da Temperatura, de duas formas a primeira utilizando o parâmetro anteriormente encontrado para o sistema binário em questão na determinação de TPP, e uma segunda maneira é fazer novamente a regressão não linear com os resultados experimentais de Quantidade Precipitada.

A título de exemplo de como estes ajustes funcionam vê-se na Figura VII-4 a seguir os seguintes resultados de Fração Sólida em função da Temperatura:

Como pode ser observado o ajuste feito para TPP não é suficiente para melhorar os resultados de Fração Sólida, tornando-se necessário um novo ajuste, desta vez com os resultados experimentais da própria Fração Sólida.

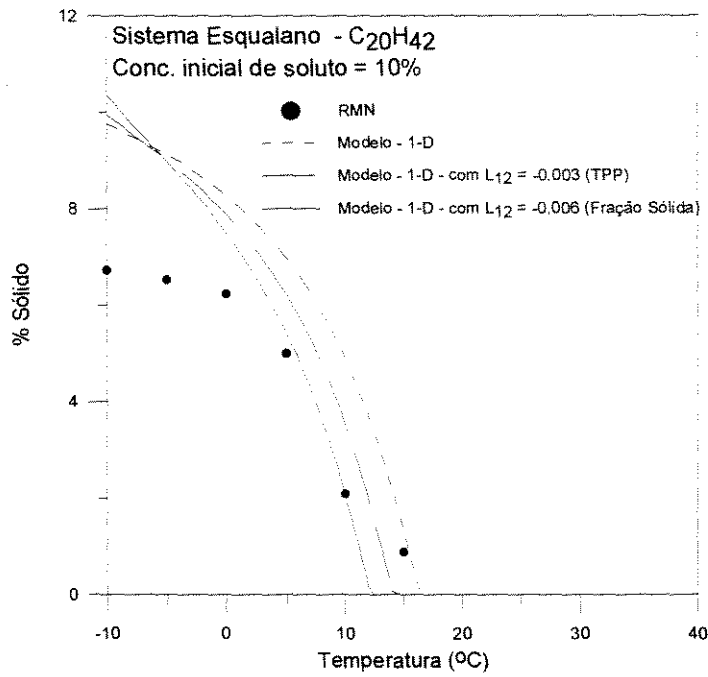


Figura VII-4 - Fração Sólida - Sistema Esqualano - Eicosano (10%) - Ajustado

Nota - Uma hipótese existente para os cálculos de Quantidade Solidificada em função da Temperatura é considerar que embora a fase líquida seja não ideal, ainda assim ocorra a precipitação independente dos componentes, de tal maneira que na fase sólida haja formação de uma mistura de dois sólidos com propriedades próprias e não de uma única solução. Tal hipótese não torna melhor a previsão do modelo, como se pode ser observado na Figura VII-5 para o sistema Tetracosano / Dotriacontano, o mesmo ocorre para os demais sistemas.

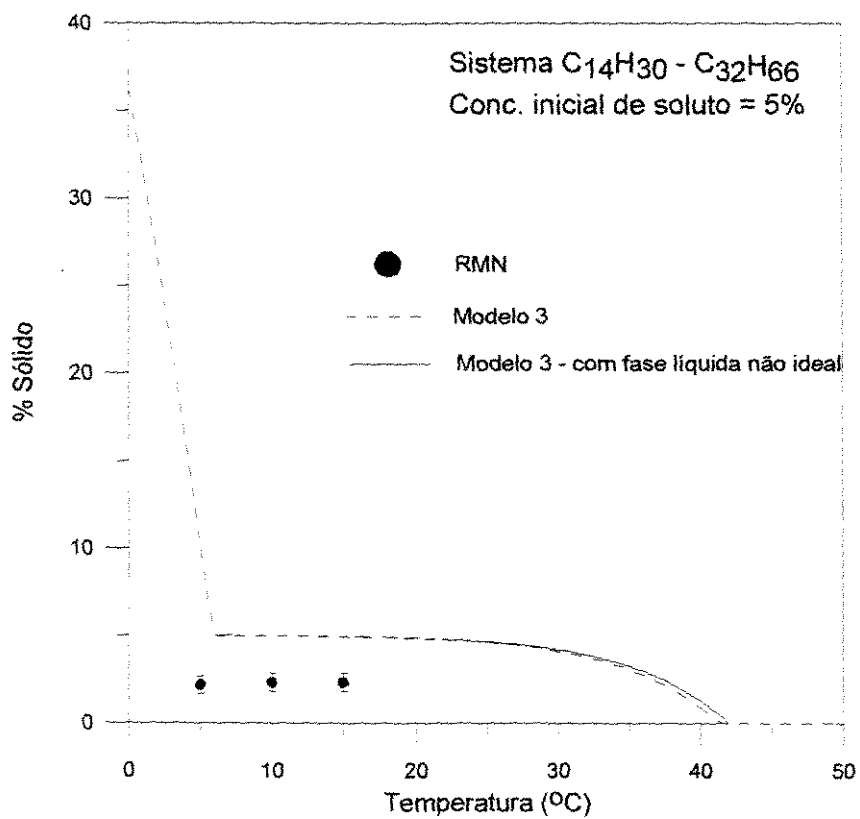


Figura VII-5 - Sistema Tetracosano / Dotriacontano - Modelos 1/3

O ajuste do Modelo 2 (Equação de Estado):

Como era de se esperar, a simples aplicação da equação de estado para o cálculo do equilíbrio não é suficiente para que os resultados produzidos sejam satisfatórios, como na maioria dos cálculos de equilíbrio através deste método, é necessário fazer um ajuste binário. O parâmetro através do qual ajusta-se este modelo é o \bar{k}_{ij} da regra de mistura para o cálculo do termo a da equação de estado (ver Apêndice C).

Para se ter uma idéia do efeito deste ajuste foi realizada, a título de exemplo, a regressão dos dados experimentais para dois sistemas. As TPP's modeladas em função da Concentração de soluto estão mostrados nas Figuras VII-6 e VII-7, a seguir:

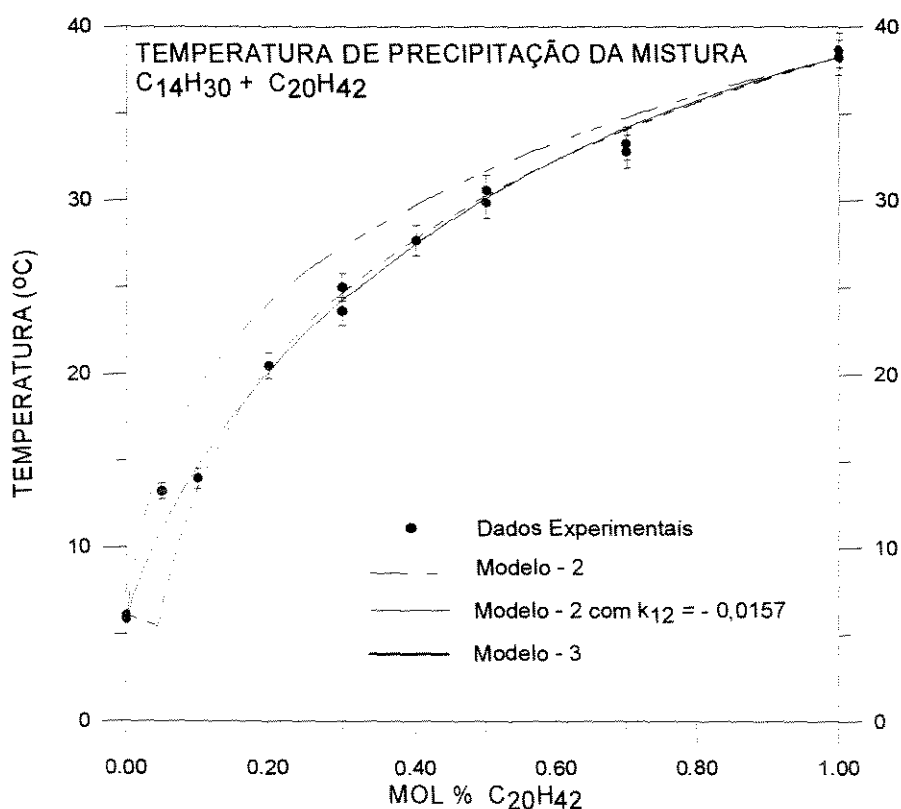


Figura VII-6 - Sistema Tetradecano / Eicosano - com Ajuste (EdE)

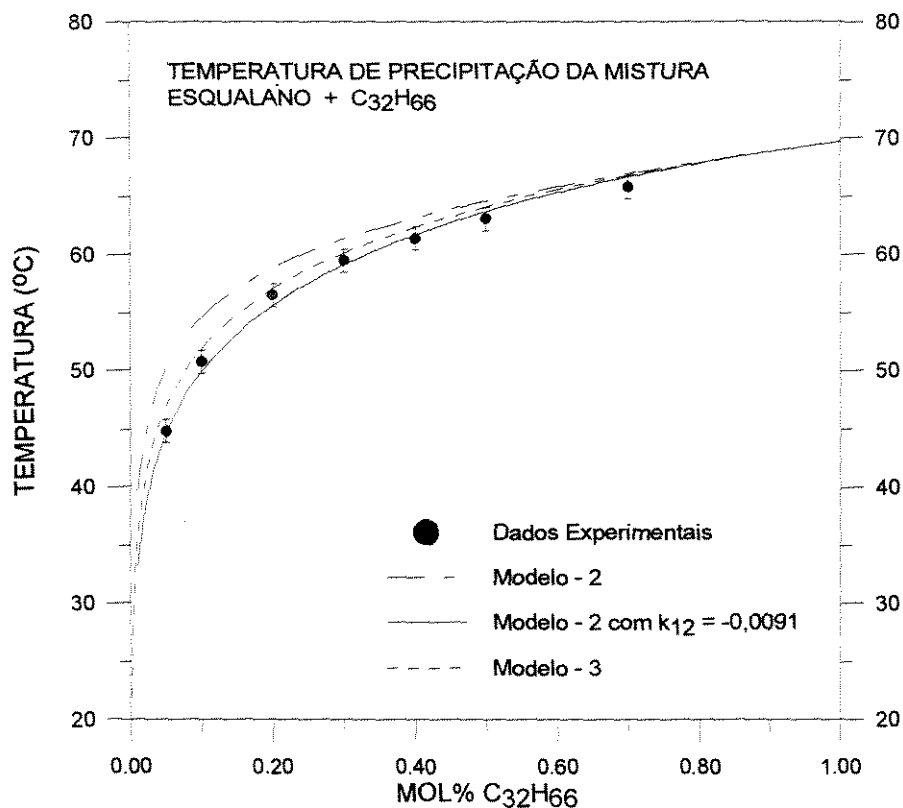


Figura VII-7 - Sistema Esqualano / Dotriacontano - com Ajuste (EdE)

Nota-se que é possível fazer o ajuste do Modelo 2 satisfatoriamente uma vez que o parâmetro k_{ij} encontrado na regressão não linear dos dados experimentais pode corrigir não só o termo a da Equação de Estado, mas o equilíbrio como um todo exercendo uma influência indireta em todos os termos da equação, inclusive nos Δh^f 's empregados.

Ajuste do Calor Latente de Fusão

No sentido de confirmar a hipótese de que existe uma transição de fase diferente daquela dos componentes puros e que os Modelos que consideram precipitação em solução não são capazes de prever tal transição, foi feito um ajuste do Modelo 1-D somente para o valor de Δh^f , o resultado deste ajuste está mostrado na Figura VII-8, onde se vê a influência de um fator multiplicativo sobre os Calores Latentes de Fusão dos componentes puros nas TPP's em função da Concentração de soluto:

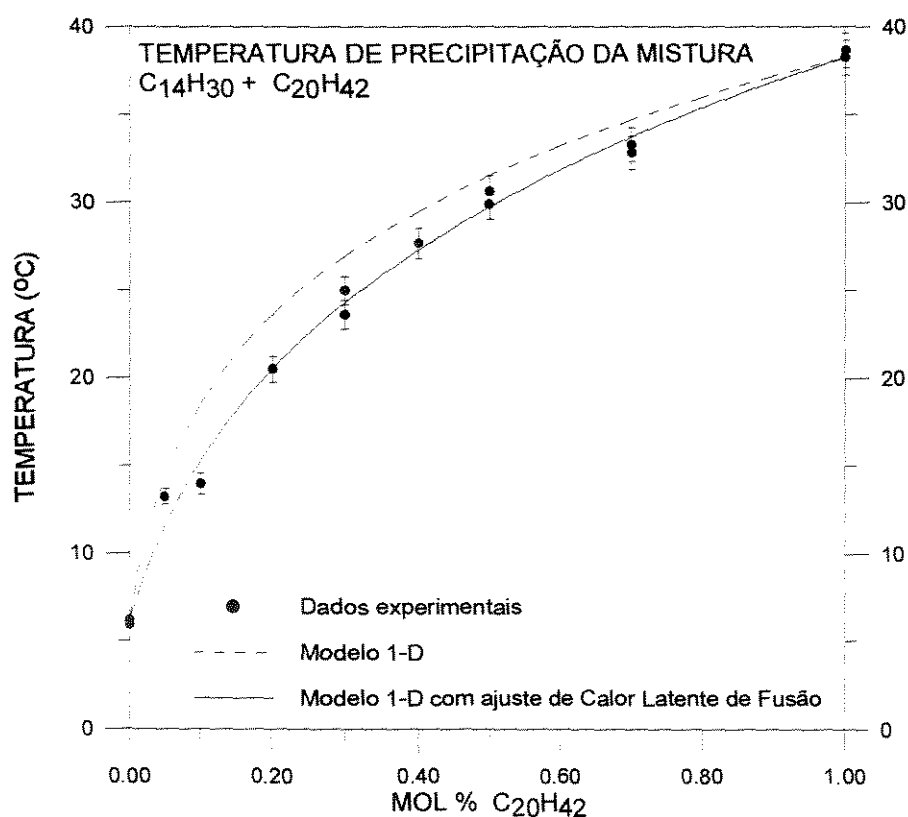


Figura VII-8 - Sistema Tetradecano / Eicosano - com ajuste de Calor Latente de Fusão

O teste mostrado acima é representativo para os outros sistemas em estudo neste trabalho e mostra a viabilidade da hipótese aqui levantada, de que nos sistemas em que o Modelo 3 parece prevalecer, o que acontece na realidade é uma precipitação em solução.

Tal hipótese está sustentada em três fatos:

- Não é coerente que a precipitação de compostos similares seja independente;
- Os resultados para Quantidade Precipitada levam a crer que a precipitação ocorre em solução,
- Os resultados de DSC mostram claramente que há uma transição de fase em uma região de temperatura intermediária entre as temperaturas de cristalização do soluto e do solvente.

Na Figura VII-8 o Modelo 1-D ajustado com um fator multiplicativo igual a 0,65 para o Calor Latente de Fusão tem excelente desempenho, indicando que a transição de fase que ocorre não é apenas influenciada pelos Δh^f 's dos componentes puros, mas deve haver uma outra variação de entalpia associada à transição de fase na faixa intermediária de temperatura. Segundo as conclusões de Turner (1971) pode estar ocorrendo uma transição cristalina das estruturas Triclínica do solvente e Monoclínica do soluto para uma fase Ortorrômica da solução sólida formada.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste trabalho foram mostrados os aspectos experimentais e teóricos que envolvem o estudo do equilíbrio de fases sólido-líquido para sistemas binários de hidrocarbonetos, a partir dos quais esperas-se que seja possível o estudo de sistemas multicomponentes.

Quanto ao aspecto experimental, conclui-se que das técnicas existentes para determinação da Temperatura de Precipitação da Parafina (TPP) em óleos, Viscosimetria e DSC são métodos simples, eficientes e rápidos para ensaios com sistemas modelo. A Viscosimetria, para ser empregada, deve valer-se de um Reômetro capaz de detectar viscosidades muito baixas pois normalmente estes sistemas são muito pouco viscosos.

Comparativamente tanto Viscosimetria quanto DSC (Calorimetria por Varredura Diferencial) são muito parecidas no que diz respeito os resultados fornecidos para TPP's de sistemas modelo, com exceção das regiões de baixa concentração de soluto.

A técnica da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) mostrou-se muito promissora para determinação da Fração de Sólidos em função da temperatura, podendo ser empregada na indústria petrolífera como um método rápido e eficiente. Embora o custo do

equipamento não seja baixo, pode-se dizer que a relação custo-benefício é favorável já que uma análise que deve ser repetida muitas vezes e que normalmente leva de uma a duas horas para ficar pronta pelos métodos convencionais, pode ser feita em poucos minutos via RMN.

Com base nas análises de RMN para Quantidade de Parafina Precipitada conclui-se que a porcentagem de sólidos a uma dada temperatura é maior à medida que:

- aumenta o teor de parafina de alto peso molecular no sistema;
- aumenta a Temperatura de Fusão do Sóluto;
- aumenta a o teor de solventes de alto Ponto de Fusão.

Em geral os modelos testados para prever as temperaturas de precipitação de parafinas apresentam resultados muito razoáveis para os sistemas modelo empregados neste trabalho.

Para os sistemas com solvente Esqualano o modelo que considera a precipitação independente (Modelo 3) fornece os melhores resultados, como era esperado.

Nos sistemas em que o solvente é o Tetradecano, para os quais se espera que a precipitação seja predominantemente em solução, os resultados da modelagem foram contrários ao que se previa, pois o modelo que considera precipitação independente (Modelo 3) apresentou TPP's mais próximas das experimentais para os sistemas com solutos mais similares ao solvente.

As análises de DSC para os sistemas cujos solventes são o Tetradecano mostraram que a transição de fase envolvida na precipitação da parafina ocorre em uma região de temperatura intermediária às temperaturas de cristalização dos componentes puros, indicando a formação de uma estrutura cristalina mista com Δh^f diferente daqueles dos componentes puros.

Os dados experimentais de quantidade precipitada em função da temperatura mostram que nos casos em que os componentes são similares a formação da fase sólida parece estar ocorrendo em solução.

O cálculo das não idealidades não é capaz de gerar uma melhora significativa nas previsões de Temperatura de Precipitação da Parafina. Porém os modelos termodinâmicos que foram ajustados podem ter os parâmetros binários determinados e seus desempenhos melhorados.

Sem os dados de DSC a conclusão imediata a que se chegaria é que a precipitação ocorre independentemente para todos os sistemas, não importando a similaridade soluto-solvente. Contudo há claras evidências de que isso não corresponde à realidade e, os modelos que prevêem uma cristalização em solução só não têm bons desempenhos para sistemas com solutos e solventes similares porque não levam em consideração a formação de uma estrutura cristalina diferente daquela dos componentes puros.

Baseados nas revelações das análises de DSC sobre a formação de cristais mistos, os

ajustes realizados nos valores dos Calores Latentes de Fusão (Δh^f) proporcionaram perfeita adequação dos modelos aos dados experimentais.

Pelo exposto acima, conclui-se que na busca de um modelo termodinâmico capaz de prever TPP's de sistemas binários em toda a faixa de Peso Molecular e Ponto de Fusão devem ser levadas em consideração as estruturas cristalinas dos componentes da mistura, bem como a estrutura da fase sólida formada, que nem sempre é a mesma dos componentes puros, já que a precipitação só deve ocorrer independentemente nos casos em que há uma grande diferença entre os números de carbonos dos componentes.

No caso de óleos, trabalha-se com *pseudo-componentes* que, por serem formados de componentes parecidos, devem estar precipitando em solução, fato que torna fundamental a análise das estruturas cristalinas envolvidas para complementar os conhecimentos termodinâmicos antes de se modelar qualquer propriedade do equilíbrio sólido-líquido.

Este trabalho contribui para o banco de dados de equilíbrio sólido-líquido de hidrocarbonetos existente propiciando que outros trabalhos, com sistemas multicomponentes mais parecidos com óleos reais, sejam realizados a partir do levantamento experimental e teórico aqui realizado.

Recomendações :

Como recomendação para trabalhos futuros devem ser testados sistemas com mais componentes (ternários, etc.) para verificar a adequação dos modelos existentes, além disto é necessário verificar se os parâmetros de ajuste binário contribuem para uma melhora na previsão de propriedades de sistemas multicomponentes.

A extensão dos sistemas bifásicos a sistemas trifásicos deve ser feita, objetivando a avaliação do efeito da dissolução de gases e da pressão sobre a temperatura de precipitação da parafina.

As propriedades avaliadas neste trabalho foram testadas em sistemas estacionários, uma forte recomendação é que se avaliem as propriedades destes e outros sistemas levando em consideração o fluxo dentro de tubulações.

Uma análise composicional dos cristais formados no início da precipitação tem de ser feita para esclarecer se a precipitação das misturas está ocorrendo de fato em solução ou independentemente.

Uma análise mais detalhada das transições cristalinas envolvidas no processo de formação da fase sólida deve ser levada em consideração, já que este trabalho mostrou ser

este um parâmetro de fundamental influência sobre os Calores Latentes de Fusão empregados nos modelos que consideram a precipitação em solução. O que se sugere é que se façam ensaios de Difração de Raios-X ou de Microscopia para estes sistemas, podendo a partir daí afirmar categoricamente quais são as estruturas cristalinas envolvidas na fase sólida formada bem como nos componentes puros.

Referências Bibliográficas

- ASINGER, F., Paraffins - Chemistry and Technology, H. M. E. Steiner, Ed., Pergamon Press, London, England (1968).
- BAKER, K. M., Formation Damage Related to Hot Oiling, SPE Paper No. 16230, Proc. Prod. Op. Symp., p.441-447 (1987).
- BESTUL, A. B.;Belcher, H. V., J. Appl. Phys., 24(6), p.696-702 (1953).
- BURGER, E. D., Perkins, T. K., Striegler, J. H., Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline, Journal of Petroleum Technology, p.1075-1086 (June 1981).
- BUTLER, R. M., McLeod, D. M., Solid-Liquid Equilibria in Wax Crisitalization, The Canadian Journal of Chemical Engineering, p.53-63 (April 1961).
- CARPENTER, J. A., J. Inst. Petrol. Technol., 12, p.288-315 (1926).
- CHOL, P. B., McLaughlin, E., Solubility of Aromatic Hydrocarbon Solids in Pyridine and Thiophene, Ind. Eng. Chem. Fundam., 22, No. 1 (1983).
- CHUNG, T., Thermodynamic Modeling for Organic Solid Precipitation, SPE Paper No. 24851, p.869-878, (1992).
- COLE, R. J., Jessen, F.W., Paraffin Deposition, Oil & Gas J., 58, 39, p.87-91 (1960).
- DEAN, R. A., Eur. Chem. News, Supplement, Dec. 2, (1966).
- DOUGLAS, A. G., Eglinton, G. Comp. Phytochem, p.56-77 (1956).
- ERICKSON, D. D., Niesen, V. G., Brown, T. S., Thermodynamic Measurement and Prediction of Parafin Precipitation in Crude Oil, SPE Paper No. 26604, p.933-948, (1993).

- FERRIS, S. W. & Cowles, H. C. : Crystal Behavior of Paraffin Wax, Ind. Eng. Chem. v. 37, no. 11, p.1054-1062 (Nov.,1945).
- FLAHERTY, B., Characterization of Waxes by Differential Scanning Calorimetry, J. Appl. Chem. Biotechnol., 21, p.144-148 (May 1971).
- FLORY, P. J., J. Chem. Phys., 9, 660 (1941).
- HANSEN, A. B., Larsen, E., Pedersen, W. B., Nielsen, A. B., Rønningesen, H. P., Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 3. Precipitation and Dissolution of Wax Studied by Differential Scanning Calorimetry, Energy & Fuels, 5, p.914-923 (1991).
- HANSEN, J. H., Fredenslund, Aa., Pedersen, K. S., Rønningesen, H. P., A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils, AIChE J., 34, 12, p.1937-1942 (1988).
- HOLDER, G. A., Winkler, J., Wax Crystallization from Distillate Fuels, Journal of the Institute of Petroleum, 51, n. 499, p.228-252 (July 1965).
- HUGGINS, M. L. , J. Phys. Chem., 9, 440 (1941).
- HUNT, E. B., Laboratory Study of Paraffin Deposition, J. Pet. Tech., 1259-1269 (1962).
- LEE, B. I., Kesler, M. G., A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States, AIChE Journal, 21, No. 3, p.510-527 (May 1975).
- LUDWIG, F. J., Anal. Chem., 37 (13), p.1732-1737 (1965).
- MAJEED, A., Bringedal, B., Overa, S., Model Calculates Wax Deposition for North Sea Oils, Oil & Gas J., p.63-69 (1990).
- MARTIN, R. L., Winters, J. C., Williams, L. A., Nature, 199, p.110-113 (1963).

- MATLACH, W. J., Newberry, M. E., Paraffin Deposition and Rheological Evaluation of High Wax Content Altamont Crude Oils, SPE Paper No. 11851, Proc. Rocky Mount. Reg. Mtg., p.321-328 (May 1983).
- MISRA, S., Baruah, S., Singh, K., Paraffin Problems in Crude Oil Production And Transportation: A Review, SPE Production & Facilities, p.50-54 (February 1995).
- MODELL, M., Reid, R. C., Thermodynamics and Its Applications, Prentice-Hall, Inc., 2nd Edition, (1983).
- NELSON, W. L., Petroleum Refinery Engineering, McGraw-Hill Book Company, Fourth Edition, New York, (1958).
- NEWBERRY, M. E., Chemical Treatments for Paraffin Control in the Oilfield, Proc. 29th Southw. Pet. Sh. Course, p.327-338 (1982).
- PEDERSEN, W. B., Hansen, A. B., Larsen, E., Nielsen, A. B., Rønningesen, H. P., Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 2. Solid-Phase Content as Function of Temperature Determined by Pulsed NMR, Energy & Fuels, 5, p.908-913 (1991).
- PEDERSEN, K. S., Skovborg, P., Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 4. Thermodynamics Modeling, Energy & Fuels, 5, p.924-932 (1991).
- PEDERSEN, K. S., Prediction of Cloud Point Temperatures and Amount of Wax Precipitation, SPE Production & Facilities, p. 46-49, (February 1995)
- PRAUSNITZ, J. M., Bazúa, E. R., Vapour-liquid equilibria for cryogenic mixtures, Cryogenics (April 1971).
- PRAUSNITZ, J. M., Lichtenthaler, R. N., Azevedo, E. G., Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Prentice-Hall, Inc., 2nd Ed. (1986).
- RØNNINGSEN, H. P., Bjørndal, B., Hansen, A. B. & Pedersen, W. B. : Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 1. Crystallization and Dissolution

- Temperatures and Newtonian and Non-Newtonian Flow Properties, Energy Fuels5, p.895-908 (1991).
- SANDLER, S. I., Chemical and Engineering Thermodynamics, John Wiley & Sons Inc., Second Edition, (1989)
- SANTOS, P. C. S., Precipitação de Parafina em misturas de Petróleo: Medidas Experimentais e Modelagem Termodinâmica, Dissertação de Mestrado Apresentada a Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, (1994).
- SCHIESSLER, R. W., Herr, C. H., Rytina, A. W., Weisel, C. A., Fischl, F., McLaughlin, R. L., Kuehner, H. H., Proc. Amer. Petrol. Inst., 26, III, p.254-302 (1946).
- SRIVASTAVA, S. P., Handoo, J., Agrawal, K. M., Joshi, G. C., Phase-Transition in n-Alkanes and Petroleum-Related Waxes - A Review, J. Phys. Chem. Solub., 54, No. 6, p.639-670, (1993).
- TANAKA, Y., Kobayashi, R., Sadayuki, S., J. Fac. Eng. Tokyo Imp. Univ., 17, p.275-292 (1928).
- THOMAS, D. C., Selection of Paraffin Control Products and Its Applications, SPE Paper No. 17626, Proc. SPE Int. Mtg. Pet. Eng., p.811-819 (1988).
- TURNER, W. R., Nornal Alkanes, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 10, 3, p.238-260, (1971).
- TWU, C. H., An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids, Fluid Phase Equilibria, 16, p.137-150 (1984).
- WALAS, S. M., Phase Equilibria in Chemical Engineerring, Ed. Butterworth-Heinemann, Reed Publishing Inc. (1989).

WARDHAUGH, L. T. and BOGER, D. V. :Measurement of the Unique Flow

Properties of Wax Crude Oils, Chem. Eng. Res. Des., 65, p.74-81 (1987).

WON, K. W., Thermodynamics for Solid Solution Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase

Formation from Heavy Hydrocarbons Mixtures, Fluid Phase Equilibria, 30, p.265-279 (1986).

WON, K. W., Continuous Thermodynamics for Solid-Liquid Equilibria: Wax Phase

Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures, Proc. AIChE Spring Nat. Meeting., p.1-70 (1986).

WON, K. W., Thermodynamic Calculation of Cloud Point Temperature and Wax Phase

Compositions in Refined Hydrocarbon Mixtures, Fluid Phase Equilibria, 53, p.377-396 (1989).

Apêndice A

A Obtenção do Parâmetro de Solubilidade

Um dos requisitos mais importantes para a obtenção de uma teoria de sucesso na ciência física é a simplificação adequada. Portanto, muitas vezes torna-se necessário desprezarmos alguns aspectos de uma situação física para nos retermos a outros mais importantes. Van Laar desta forma contribuiu muito para o desenvolvimento de uma teoria adequada para o cálculo do coeficiente de atividade de misturas.

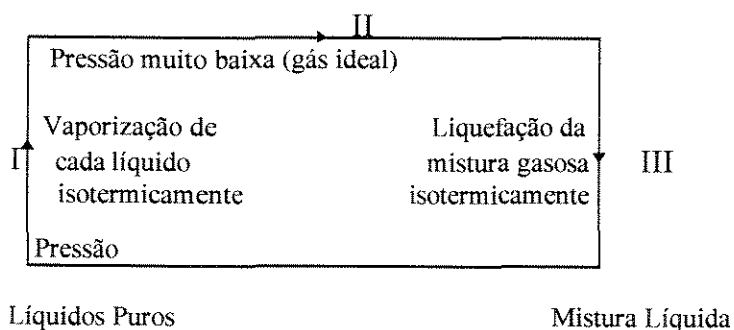
Van Laar considerou uma mistura de dois líquidos, a pressão e temperaturas constantes, de forma que não houvesse alteração de volume, ou seja $v^E = 0$, e que a Entropia devido à mistura, correspondesse àquela da mistura ideal, ou seja $s^E = 0$. Assim, como:

$$g^E = u^E + Pv^E - Ts^E \quad (A-1)$$

então:

$$g^E = u^E \quad (A-2)$$

Para o cálculo da variação da energia devido à mistura, u^E , utilizou um processo em três etapas:



Como a energia é uma função de estado, para obter Δu basta somar os três estágios acima:

$$\Delta u = u^E = \Delta u_I + \Delta u_{II} + \Delta u_{III} \quad (A-3)$$

Van Laar assumiu que as propriedades volumétricas dos fluidos fossem dadas pela Equação de Van der Waals, assim:

$$\Delta u_I = \frac{a_1 x_1}{b_1} + \frac{a_2 x_2}{b_2} \quad (A-4)$$

Como na etapa II, considera-se uma mistura de gases ideais, não há variação de energia:

$$\Delta u_{II} = 0 \quad (A-5)$$

Na etapa III a mistura líquida é então comprimida isotermicamente, Van Laar considerou que também aí as propriedades volumétricas da mistura fossem dadas pela Equação de Van der Waals. Assim:

$$\Delta u_{III} = -\frac{a_{\text{mix}}}{b_{\text{mix}}} \quad (A-6)$$

Para o cálculo dos parâmetros a e b de mistura, Van Laar adotou o critério de que apenas interações entre duas moléculas eram importantes e que para interações entre moléculas diferentes a lei da média geométrica era válida, obtendo:

$$a_{\text{mix}} = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} \quad (A-7)$$

$$b_{\text{mix}} = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (A-8)$$

Substituindo as equações de (A-4) a (A-8) na equação (A-3), leva à expressão para a energia de Gibbs em excesso:

$$g^E = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (\text{A-9})$$

então, como:

$$g^E = RT \ln \gamma \quad (\text{A-10})$$

obtem-se para o coeficiente de atividade a seguinte expressão:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left[1 + \frac{A' x_1}{B' x_2} \right]^2} \quad (\text{A-11})$$

e

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left[1 + \frac{B' x_2}{A' x_1} \right]^2} \quad (\text{A-12})$$

com

$$A' = \frac{b_1}{RT} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (\text{A-13})$$

e

$$B' = \frac{b_2}{RT} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (\text{A-14})$$

As equações (A-11) e (A-12) são as expressões de Van Laar que relacionam o coeficiente de atividade à temperatura, à composição e às propriedades dos componentes puros.

Muitos anos depois deste desenvolvimento, Hildebrand descobriu que as simplificações feitas por Van Laar estavam muito de acordo com as propriedades

termodinâmicas experimentais do Iodo em muitos solventes não-polares, chamou, então, tais soluções de *regulares* e mais tarde definiu soluções regulares como aquelas nas quais seus componentes se misturam sem entropia em excesso, desde que não haja alteração de volume devido a esta mistura. Ou de outra forma, uma solução regular é aquela que possui uma entropia em excesso devido à mistura que desaparece à temperatura constante e à volume constante.

Tanto Hildebrand quanto Scatchard concluíram que a teoria de Van Laar poderia ser bastante melhorada se pudesse ser livrada das limitações da equação de estado de Van der Waals, isto pode ser feito definindo um parâmetro c de acordo com:

$$c \equiv \frac{\Delta u^v}{v^L} \quad (A-15)$$

onde Δu^v é a energia de vaporização até o estado de gás ideal e v^L o volume molar do líquido. Tendo então definido c , definiram para uma mistura binária:

$$-\Delta u^v = \frac{c_{11} v_1^2 x_1^2 + 2c_{12} v_1 v_2 x_1 x_2 + c_{22} v_2^2 x_2^2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (A-16)$$

se assumirmos as frações volumétricas dos componentes 1 e 2 como:

$$\phi_1 = \frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (A-17)$$

e

$$\phi_2 = \frac{x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (A-18)$$

ficamos com:

$$-\Delta u^v = (x_1 v_1 + x_2 v_2) [\phi_1^2 c_{11} + 2c_{12} \phi_1 \phi_2 + \phi_2^2 c_{22}] \quad (A-19)$$

se

$$u^E = \Delta u^v - x_1 u_1 - x_2 u_2 \quad (\text{A-20})$$

$$u^E = (c_{11} + c_{22} - 2c_{12})\phi_1\phi_2(x_1 v_1 + x_2 v_2) \quad (\text{A-21})$$

Então Hildebrand e Scatchard assumem que para moléculas cujas forças de atração são primariamente devidas a forças de dispersão, há uma relação simples entre c_{11} , c_{22} e c_{12} estabelecida pela fórmula de London:

$$c_{12} = (c_{11}c_{22})^{1/2} \quad (\text{A-22})$$

Substituindo a equação (A-22) na equação (A-21), vem:

$$u^E = (x_1 v_1 + x_2 v_2)\phi_1\phi_2[\delta_1 - \delta_2]^2, \quad (\text{A-23})$$

onde

$$\delta_1 \equiv c_{11}^{1/2} = \left(\frac{\Delta u^v}{v} \right)_1^{1/2} \quad (\text{A-24})$$

e

$$\delta_2 \equiv c_{22}^{1/2} = \left(\frac{\Delta u^v}{v} \right)_2^{1/2} \quad (\text{A-25})$$

À raiz positiva de c é dado o símbolo δ , conhecido como Parâmetro de Solubilidade. Como também nesta teoria não há volume em excesso nem a entropia em excesso devido à mistura, então é válida a equação (A-2) e temos o coeficiente de atividade definido como:

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1 \phi_2^2}{RT} [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (\text{A-26})$$

e

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_2 \phi_1^2}{RT} [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (\text{A-27})$$

Toda a teoria desenvolvida acima é conhecida como a Teoria das Soluções Regulares de Hildebrand e Scatchard (Prausnitz, 1986).

Apêndice B

Tabelas de Temperatura de Precipitação da Parafina

Tabela B-1 - Sistema Esqualano + n-C₂₀H₄₂

Temperatura de Precipitação da Parafina - [°C]						
Solvente: Esqualano (C ₃₀ H ₆₂)			Solute: Eicosano (n-C ₂₀ H ₄₂)			
Conc.Soluto Mol %	Viscosimetria	DSC	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Modelo 1-D
0,0587	4,8	0,1	8,2	8,2	8,2	8,2
0,0730	8,0		10,2	10,3	10,2	10,3
0,1426	17,8		16,7	17,0	16,7	17,0
0,2089	22,5		20,9	20,9	20,9	20,9
0,2723	23,5	22,7	23,6	23,7	23,6	23,7
0,3328	26,9		25,7	25,8	25,7	25,8
0,5994	32,3		32,3	32,4	32,3	32,4
0,6918	32,0	33,6	34,0	34,0	34,0	34,0
0,7774	35,1		35,3	35,3	35,3	35,3
0,8569	35,6		36,3	36,5	36,3	36,5
1,0000	38,3		38,2	38,2	38,2	38,2

Tabela B-2- Sistema Esqualano + n-C₂₄H₅₀

Temperatura de Precipitação da Parafina - [°C]						
Solvente: Esqualano (C ₃₀ H ₆₂)			Solute: Tetracosano (n-C ₂₄ H ₅₀)			
Conc.Soluto Mol%	Viscosimetria	DSC	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Model4
0,05	20,2		22,9	23,1	22,9	23,1
0,10	27,3		28,9	29,1	28,9	29,1
0,20	34,6		35,1	35,3	35,1	32,5
0,30	38,6		38,9	39,0	38,9	38,99
0,40	40,4		41,6	41,7	41,6	41,7
0,50	42,9		43,7	43,8	43,7	43,7
0,70	47,7		47,0	47,1	47,0	47,1

Tabela B-3 - Sistema Esqualano + n-C₂₈H₅₈

Temperatura de Precipitação da Parafina - [°C]						
Solvente: Esqualano (C ₃₀ H ₆₂)			Soluto: Octacosano (n-C ₂₈ H ₅₈)			
Conc.Soluto Mol%	Viscosimetria	DSC	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Model4
0,05	32,8		35,7	36,0	35,7	36,0
0,10	39,2		41,5	41,8	41,5	41,8
0,20	46,4		47,5	47,7	47,5	47,7
0,30	50,5		51,1	51,2	51,1	51,2
0,40	53,6		53,7	53,8	53,7	53,8
0,50	54,9		55,7	55,8	55,7	55,8
0,70	57,6		58,9	58,9	58,9	58,9

Tabela B-4 - Sistema Esqualano + n-C₃₂H₆₆

Temperatura de Precipitação da Parafina - [°C]						
Solvente: Esqualano (C ₃₀ H ₆₂)			Soluto: Dotriacontano (n-C ₃₂ H ₆₆)			
Conc.Soluto Mol%	Viscosimetria	DSC	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Model4
0,05	44,8		46,9	47,3	46,9	47,3
0,10	50,8		51,9	52,3	51,9	52,3
0,20	56,5		57,1	57,4	57,1	57,4
0,30	59,5		60,2	60,4	60,2	60,4
0,40	61,4		62,4	62,6	62,4	62,6
0,50	63,1		64,1	64,3	64,1	64,3
0,70	65,8		66,9	66,7	66,9	66,7

Tabela B-5 - Sistema Esqualano + n-C₃₆H₇₄

Temperatura de Precipitação da Parafina - [°C]						
Solvente: Esqualano (C ₃₀ H ₆₂)			Soluto: Hexatriacontano (n-C ₃₆ H ₇₄)			
Conc.Soluto Mol%	Viscosimetria	DSC	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Model4
0,0125	46,4		44,7	45,4	44,7	45,4
0,0209	50,7		48,0	48,6	48,0	48,6
0,0420	56,8	53,5	52,8	53,4	52,8	53,4
0,0848	62,0		57,8	58,3	57,8	58,3
0,1283	64,0		60,8	61,3	60,8	61,3
0,1725	65,0		63,1	63,6	63,1	63,6
0,2175	66,9	65,1	64,7	64,1	64,7	64,1
0,3099	68,9		67,4	67,7	67,4	67,7
0,3573	69,5		68,5	68,7	68,5	68,7
0,4547	71,5		70,4	70,5	70,4	70,5
0,5558	73,8		71,9	72,0	71,9	72,0
0,6606	75,7	75,0	73,3	73,4	73,3	73,4
1,0000	76,6		76,6	76,6	76,6	76,6

Tabela B-6 - Sistema Tetradecano + Eicosano

Temperatura de Precipitação da Parafina - [°C]						
Solvente: Tetradecano (n-C ₁₄ H ₃₀)			Soluto: Eicosano (n-C ₂₀ H ₄₂)			
Conc.Soluto Mol%	Viscosimetria	DSC	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Model4
0,05	-	13,3	14,5	14,6	15,3	14,3
0,10	-	13,3	18,6	18,7	18,4	18,5
0,20	20,5		23,7	23,8	23,5	23,6
0,30	25,0	23,6	27,0	27,1	26,9	27,0
0,40	27,7		29,5	29,6	29,4	29,5
0,50	29,9	30,4	31,6	31,6	31,5	31,5
0,70	33,3	33,4	34,7	34,8	34,7	34,7

Tabela B-7 - Sistema Tetradecano + Tetracosano

Temperatura de Precipitação da Parafina - [°C]						
Solvente: Tetradecano (n-C ₁₄ H ₃₀)			Soluto: Tetracosano (n-C ₂₄ H ₅₀)			
Conc.Soluto Mol%	Viscosimetria	DSC	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Model4
0,05	20,3		25,7	26,0	25,4	25,7
0,10	27,8		30,9	31,1	30,6	30,9
0,20	34,1		36,4	36,6	36,3	36,4
0,30	38,4		39,8	40,0	39,7	39,8
0,40	41,3		42,3	42,4	42,2	42,3
0,50	43,9		44,3	44,3	44,2	44,3
0,70	48,1		47,3	47,3	47,3	47,3

Tabela B-8 - Sistema Tetracosano + Octacosano

Temperatura de Precipitação da Parafina - [°C]						
Solvente: Tetradecano (n-C ₁₄ H ₃₀)			Soluto: Octacosano (n-C ₂₈ H ₅₈)			
Conc.Soluto Mol%	Viscosimetria	DSC	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Model4
0,05	35,5	34,0	37,4	37,5	36,8	37,3
0,10	41,0	42,7	42,4	42,8	42,3	42,7
0,20	48,8		48,1	48,4	48,0	48,3
0,30	51,3	51,3	51,5	51,7	51,5	51,7
0,40	54,5		54,0	54,1	54,0	54,1
0,50	56,7	56,2	56,0	56,1	56,0	56,0
0,70	59,8	58,6	59,0	59,0	59,0	59,0

Tabela B-9 - Sistema Tetracosano + Dotriacontano

Temperatura de Precipitação da Parafina - [°C]						
Solvente: Tetradecano (n-C ₁₄ H ₃₀)			Soluto: Dotriacontano (n-C ₃₂ H ₆₆)			
Conc.Soluto Mol%	Viscosimetria	DSC	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Model4
0,05	43,8		47,5	48,1	47,4	48,0
0,10	49,5		52,4	52,9	52,3	52,8
0,20	55,7		57,4	57,7	57,3	57,7
0,30	61,3		60,4	60,6	60,4	60,6
0,40	63,2		62,6	62,7	62,6	62,7
0,50	65,6		64,3	64,4	64,3	64,4
0,70	68,3		66,9	66,9	66,9	66,9

Tabela B-10 - Sistema Tetradecano + Hexatriacontano

Temperatura de Precipitação da Parafina - [°C]						
Solvente: Tetradecano (n-C ₁₄ H ₃₀)			Soluto: Hetratriacontane (n-C ₃₆ H ₇₄)			
Conc.Soluto Mol%	Viscosimetria	DSC	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Model4
0,05	52,9		54,4	55,2	54,3	55,1
0,10	57,9		59,3	59,9	59,2	59,9
0,20	63,0		64,3	64,7	64,3	64,7
0,30	66,5		67,3	67,6	67,3	67,6
0,40	69,1		69,5	69,7	69,5	69,6
0,50	70,6		72,2	71,3	71,2	71,3
0,70	72,6		73,8	73,8	73,8	73,8

Tabela B-11 - Quantidade Precipitada em função da Temperatura (5% de soluto)

Quantidade Precipitada em função da Temperatura [massa sólida %]						
	Solvente Esqualano (C ₃₀ H ₆₂)			Solvente Tetracosano (n-C ₁₄ H ₃₀)		
Temperatura [°C]	n-C ₂₀ H ₄₂ 5%	n-C ₂₈ H ₅₈ 5%	n-C ₃₂ H ₆₂ 5%	n-C ₂₀ H ₄₂ 5%	n-C ₂₈ H ₅₈ 5%	n-C ₃₂ H ₆₆ 5%
15	0,00	3,90	0,29	0,41	1,96	2,33
10	1,36	4,47	4,26	2,07	2,28	2,33
5	2,79	4,78	4,70	68,88	31,9	2,17
0	5,32	5,57	5,66	93,73	95,59	95,22
-5	5,83	5,82	5,86	95,99	96,25	96,22
-10	7,07	6,27	6,25	96,69	96,59	96,52

Tabela B-12 - Quantidade Precipitada em função da Temperatura (10% de soluto)

Quantidade Precipitada em função da Temperatura [massa sólida %]						
	Solvente Esqualano (C ₃₀ H ₆₂)			Solvente Tetracosano (n-C ₁₄ H ₃₀)		
Temperatura [°C]	n-C ₂₀ H ₄₂ 10%	n-C ₂₈ H ₅₈ 10%	n-C ₃₂ H ₆₂ 10%	n-C ₂₀ H ₄₂ 10%	n-C ₂₈ H ₅₈ 10%	n-C ₃₂ H ₆₆ 10%
50						6,73
40			11,04		4,35	9,78
30			10,52		7,17	12,97
20			9,94		10,28	15,51
15	0,87	7,57	8,02	0,31	11,50	20,17
10	2,09	6,60	6,94	2,07	32,77	90,61
5	4,98	6,62	6,65	63,77		
0	6,22	6,57	6,60	94,98	95,65	95,41
-5	6,52	6,55	6,60	96,48	96,26	96,14
-10	6,71	6,70	6,74	96,86	96,56	95,13

Tabela B-13 - Quantidade Precipitada em função da Temperatura (15% de soluto)

Quantidade Precipitada em função da Temperatura [massa sólida %]						
	Solvente Esqualano ($C_{30}H_{62}$)			Solvente Tetracosano ($n-C_{14}H_{30}$)		
Temperatura [°C]	n- $C_{20}H_{42}$ 15%	n- $C_{28}H_{58}$ 15%	n- $C_{32}H_{62}$ 15%	n- $C_{20}H_{42}$ 15%	n- $C_{28}H_{58}$ 15%	n- $C_{32}H_{66}$ 15%
50	7,92	7,93	11,49	0,01	2,02	6,22
40	8,81	11,98	15,42	0,00	3,67	14,72
30	9,98	15,03	15,73	0,01	13,40	17,69
20	5,40	14,45	16,42	0,07	18,35	22,54
15	4,17	13,02	17,12	2,47	24,14	31,29
10	7,05	12,94	18,04	2,11	25,20	23,14
5	11,34	15,01	20,62	2,17	71,73	44,36
0	18,03	16,58	26,19	95,36	95,65	95,54
-5	21,59	17,92	29,78	96,51	96,30	96,24
-10	23,84	19,55	29,44	96,80	96,60	96,51

Apêndice C

A Equação de Estado de Peng-Robinson

Os Pesquisadores D. Y. Peng e D. B. Robinson desenvolveram em 1976 uma equação de estado que levou seus nomes:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T_c, \omega)}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (C-1)$$

com

$$a(T_c, \omega) = a(T_c) \cdot a(\omega) \quad (C-2)$$

sendo

$$a(T_c) = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (C-3)$$

e

$$a(\omega) = \left[1 + k \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 \quad (C-4)$$

onde

$$k = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (C-5)$$

e com

$$b = \frac{0,07780RT_c}{P_c} \quad (C-6)$$

Para trabalhar com misturas multicomponentes é necessário aplicar as regras de mistura para o cálculo dos parâmetros a e b:

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - \bar{k}_{ij}) \quad (C-7)$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i \quad (C-8)$$

Apêndice D

A Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação

As tabelas a seguir trazem informações a respeito da Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação em cada sistema estudado neste trabalho:

Tabela D-1- Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} + n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$

Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação				
Sistema $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} + n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ (Mol% de $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ no primeiro cristal)				
Conc.Mol%	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Modelo 1-D
0,05	0,4445	0,4476	0,4459	0,4490
0,10	0,5925	0,5948	0,5983	0,6007
0,20	0,7324	0,7336	0,7398	0,7409
0,30	0,8072	0,8076	0,8139	0,8143
0,40	0,8569	0,8569	0,8625	0,8625
0,50	0,8936	0,8934	0,8982	0,8979
0,70	0,9464	0,9461	0,9490	0,9487

Tabela D-2 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} + n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$

Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação				
Sistema $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} + n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ (Mol% de $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ no primeiro cristal)				
Conc.Mol%	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Modelo 1-D
0,05	0,7183	0,7227	0,7386	0,7429
0,10	0,8007	0,8034	0,8182	0,8208
0,20	0,8695	0,8705	0,8825	0,8835
0,30	0,9049	0,9051	0,9149	0,9151
0,40	0,9285	0,9283	0,9363	0,9361
0,50	0,9462	0,9458	0,9522	0,9519
0,70	0,9723	0,9719	0,9755	0,9752

Tabela D-3 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} + n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$

Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação				
Sistema $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} + n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$ (Mol% de $n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$ no primeiro cristal)				
Conc.Mol%	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Modelo 1-D
0,05	0,8503	0,8539	0,8707	0,8739
0,10	0,8934	0,8954	0,9087	0,9104
0,20	0,9291	0,9298	0,9396	0,9402
0,30	0,9477	0,9478	0,9556	0,9557
0,40	0,9603	0,9601	0,9664	0,9662
0,50	0,9699	0,9696	0,9745	0,9742
0,70	0,9843	0,9840	0,9868	0,9865

Tabela D-4 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} + n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$

Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação				
Sistema $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} + n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ (Mol% de $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ no primeiro cristal)				
Conc.Mol%	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Modelo 1-D
0,05	0,9133	0,9158	0,9299	0,9320
0,10	0,9354	0,9369	0,9480	0,9491
0,20	0,9550	0,9554	0,9638	0,9641
0,30	0,9658	0,9658	0,9725	0,9725
0,40	0,9735	0,9732	0,9787	0,9785
0,50	0,9796	0,9792	0,9836	0,9833
0,70	0,9891	0,9888	0,9913	0,9910

Tabela D-5 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} + n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$

Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação				
Sistema $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} + n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ (Mol% de $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ no primeiro cristal)				
Conc.Mol%	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Modelo 1-D
0,05	0,9383	0,9406	0,9533	0,9550
0,10	0,9537	0,9549	0,9649	0,9659
0,20	0,9673	0,9677	0,9753	0,9755
0,30	0,9751	0,9750	0,9811	0,9810
0,40	0,9806	0,9803	0,9853	0,9851
0,50	0,9850	0,9846	0,9886	0,9883
0,70	0,9920	0,9916	0,9939	0,9937

Tabela D-6 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema Esqualano + n-C₂₀H₄₂

Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação				
Sistema Esqualano + n-C ₂₀ H ₄₂ (Mol% de n-C ₂₀ H ₄₂ no primeiro cristal)				
Conc.Mol%	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Modelo 1-D
0,059	0,9935	0,9935	0,9937	0,9938
0,073	0,9947	0,9947	0,9949	0,9949
0,143	0,9972	0,9972	0,9973	0,9973
0,209	0,9982	0,9982	0,9982	0,9982
0,272	0,9987	0,9987	0,9987	0,9987
0,330	0,9990	0,9990	0,9990	0,9990
0,599	0,9996	0,9996	0,9996	0,9996
0,692	0,9998	0,9997	0,9998	0,9998
0,777	0,9998	0,9998	0,9998	0,9998
0,857	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
1,000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Tabela D-7 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema Esqualano + n-C₂₄H₅₀

Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação				
Sistema Esqualano + n-C ₂₄ H ₅₀ (Mol% de n-C ₂₄ H ₅₀ no primeiro cristal)				
Conc.Mol%	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Modelo 1-D
0,05	0,9981	0,9982	0,9984	0,9984
0,10	0,9989	0,9989	0,9991	0,9991
0,20	0,9994	0,9994	0,9995	0,9995
0,30	0,9996	0,9996	0,9997	0,9997
0,40	0,9997	0,9997	0,9998	0,9998
0,50	0,9998	0,9998	0,9998	0,9998
0,70	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999

Tabela D-8 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema Esqualano + n-C₂₈H₅₈

Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação				
Sistema Esqualano + n-C ₂₈ H ₅₈ (Mol% de n-C ₂₈ H ₅₈ no primeiro cristal)				
Conc.Mol%	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Modelo 1-D
0,05	0,9993	0,9993	0,9995	0,9995
0,10	0,9996	0,9996	0,9997	0,9997
0,20	0,9998	0,9998	0,9998	0,9998
0,30	0,9998	0,9998	0,9999	0,9999
0,40	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
0,50	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
0,70	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Tabela D-9 - Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação - Sistema Esqualano + n-C₃₂H₆₆

Composição da Fase Sólida no Início da Precipitação				
Sistema Esqualano + n-C ₃₂ H ₆₆ (Mol% de n-C ₃₂ H ₆₆ no primeiro cristal)				
Conc.Mol%	Modelo 1-A	Modelo 1-B	Modelo 1-C	Modelo 1-D
0,05	0,9997	0,9997	0,9998	0,9998
0,10	0,9998	0,9998	0,9998	0,9999
0,20	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
0,30	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
0,40	0,9999	0,9999	0,9999	1,0000
0,50	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
0,70	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Apêndice E

Determinação de Propriedades

Propriedades Críticas

As propriedades críticas foram determinadas através das correlações de Twu (Twu, 1984) com as quais é possível prever a Pressão Crítica, P_c , Temperatura Crítica, T_c , Volume Crítico, V_c e o Peso Molecular, PM, de líquidos de petróleo partindo apenas do Peso Específico e Temperatura de Ebulição, o método adota como sistema de referência a família dos n-alcanos para correlacionar as propriedades:

$$T_c^0 = T_b \left(\frac{0.533272 - 0.191017 \times 10^{-3} T_b - 0.779681 \times 10^{-7} T_b^2 - 0.284376 \times 10^{-10} T_b^3}{0.959468 \times 10^{28} T_b^{13}} + \right)^{-1} \quad (E-1)$$

onde T_b é a Temperatura de Ebulição,

$$P_c^0 = \left(3.83354 + 1.19629\alpha^{1/2} + 34.888\alpha + 36.1952\alpha^2 + 104.193\alpha^4 \right)^2 \quad (E-2)$$

$$V_c^0 = \left[1 - \left(0.419869 - 0.505839\alpha - 1.56436\alpha^3 - 9481.7\alpha^{14} \right) \right]^{-8} \quad (E-3)$$

com

$$\alpha = 1 - \frac{T_b}{T_c^0} \quad (E-4)$$

As propriedades de um sistema real são expandidas a partir dos valores do

sistema de referência através de um método chamado de Expansão das Perturbações, que utiliza uma série de Taylor, da seguinte maneira:

$$g = g_0 + g_1 + g_2 + \dots \quad (E-5)$$

onde g é a propriedade real, g_0 é o valor de referência, g_1 é o termo de perturbação de 1ª ordem e assim por diante. Para assegurar que todas as propriedades previstas sejam positivas sob condições extremas, e para que a convergência seja rápida, uma forma especial da equação (E-5) é aplicada, isto é:

$$g = g_0 \left[(1 + 2f) / (1 - 2f) \right]^2 \quad (E-6)$$

onde f é definido de tal forma que quando g for igual a g_0 , então f é igual a zero.

Portanto as correlações anteriores ficam da seguinte forma:

com o peso específico de referência, SG^0 , definido pela correlação:

$$SG^0 = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12} \quad (E-7)$$

tem-se

$$T_c = T_c^0 \left[(1 + 2f_T) / (1 - 2f_T) \right]^2 \quad (E-8)$$

com

$$f_T = \Delta SG_T \left[-0.362456 / T_b^{1/2} + \left(0.0398285 - 0.948125 T_b^{1/2} \right) \Delta SG_T \right] \quad (E-9)$$

e

$$\Delta SG_T = \exp \left[5(SG^0 - SG) \right] - 1 \quad (E-10)$$

$$V_c = V_c^0 \left[(1 + 2f_V) / (1 - 2f_V) \right]^2 \quad (E-11)$$

com

$$f_V = \Delta SG_V \left[-0.466590 / T_b^{1/2} + \left(-0.182421 + 3.01721 / T_b^{1/2} \right) \Delta SG_V \right] \quad (E-12)$$

e

$$\Delta SG_v = \exp\left[4\left(SG^{02} - SG^2\right)\right] - 1 \quad (E-13)$$

$$P_c = P_c^0 \left(T_c / T_c^0\right) \left(V_c / V_c^0\right) \left[(1 + 2f_p) / (1 - 2f_p)\right]^2 \quad (E-14)$$

com

$$\begin{aligned} f_p = \Delta SG_p \left[\left(2.53262 - 46.1955 / T_b^{1/2} - 0.00127885 T_b \right) \right. \\ \left. + \left(-11.4277 + 252.140 / T_b^{1/2} + 0.00230535 T_b \right) \Delta SG_p \right] \end{aligned} \quad (E-15)$$

e

$$\Delta SG_p = \exp\left[0.5\left(SG^0 - SG\right)\right] - 1 \quad (E-16)$$

Foram realizados testes deste método para diversos compostos cujas propriedades são conhecidas, obtendo-se sempre valores com, no máximo, 0.5% de erro o que mostrou ser esta uma maneira confiável para a determinação das propriedades críticas não disponíveis na literatura.

Fator Acêntrico

Para a utilização da equação de estado de B-W-R (Benedict-Webb-Rubin) é necessário o conhecimento do fator acêntrico, ω , de cada composto; para aqueles compostos cujos fatores acênticos não se encontram na literatura, é necessário estimá-los através de uma correlação. Neste trabalho optou-se pela Correlação de Lee-Kesler (Walas, 1989) pois foi a que melhor aproximou o valor do Volume Específico, determinado pela equação de estado referida acima.

$$\omega = \frac{\ln P_{br}^s - 5.92714 + 6.09648 / T_{br} + 1.28862 \cdot \ln T_{br} - 0.169347 \cdot T_{br}^6}{15.2518 - 15.6875 / T_{br} - 13.4721 \cdot \ln T_{br} + 0.43577 \cdot T_{br}^6} \quad (E-17)$$

com

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad \text{e} \quad P_{br}^s = \frac{P_b^{sat}}{P_c} \quad (E-18a-b)$$

sendo T_b a temperatura normal de ebulição e P_b^{sat} a pressão de saturação na temperatura normal de ebulição.

Parâmetro de Solubilidade da Fase Líquida

A determinação do Parâmetro de Solubilidade deve ser feita para aquelas substâncias para as quais não se encontrou tal propriedade na literatura, neste caso utilizou-se um método já anteriormente utilizado por Santos (Santos, 1984) que mostrou-se bastante eficiente, para tanto parte-se da definição de parâmetro de solubilidade mostrada por Prausnitz *et al.*, 1986:

$$\delta = \left(\frac{\Delta u^v}{V} \right)^{1/2} \quad (\text{E-19})$$

Então, vê-se que para o cálculo deste parâmetro é necessário determinar além do Volume na fase líquida, através da equação de B-W-R, o Δu^v que é a energia de vaporização até o estado de gás ideal da substância. Seguindo por etapas, tem-se a seguir a descrição do método para o cálculo de V, e após isto a descrição teórica de como obtém-se o Δu^v , para finalmente determinar-se δ .

Obtenção do Volume na fase líquida:

Um método para resolver a equação de B-W-R foi desenvolvido por Lee & Kesler (Lee, 1975) em que aplica-se o princípio dos estados correspondentes de Pitzer (Prausnitz, 1986; Modell, 1983) segundo o qual :

$$Z = Z^{(0)} + \omega \cdot \frac{(Z^{(r)} - Z^{(0)})}{\omega^{(r)}} \quad (\text{E-20})$$

A equação dada sob esta forma torna-se muito conveniente, pois como será mostrado a seguir tanto $Z^{(0)}$ quanto $Z^{(r)}$ (fatores de compressibilidade) são calculados da mesma forma, apenas mudam-se as constantes:

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^3} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp\left(\frac{-\gamma}{V_r^2}\right) \quad (\text{E-21})$$

onde

Z é o fator de compressibilidade

P_r, V_r, T_r são as propriedades reduzidas, ou seja $P_r = \frac{P}{P_c}$ e assim por diante.

c_4, β, γ são constantes adimensionais da equação de B-W-R.

B, C, D são funções da temperatura reduzida, iguais a :

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad (\text{E-22})$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3} \quad (\text{E-23})$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad (\text{E-24})$$

onde as constantes $b_1, b_2, b_3, b_4, c_1, c_2, c_3, c_4, d_1, d_2, \beta$ e γ são constantes que variam para o fluido de referência e fluido simples, apresentados a seguir:

Tabela E-1 - Constantes para a Equação de B-W-R reduzida

Constante	Fluido Simples	Fluido de Referência
b_1	0.1181193	0.2026579
b_2	0.265728	0.331511
b_3	0.154790	0.027655
b_4	0.030323	0.203488
c_1	0.0236744	0.0313385
c_2	0.0186954	0.0503618
c_3	0.0	0.016901
c_4	0.042724	0.041577
$d_1 \times 10^4$	0.155488	0.48736
$d_2 \times 10^4$	0.623689	0.0740336
β	0.65395	1.226
γ	0.060167	0.03754
$\omega^{(r)}$	-	0.3978

Para o cálculo do Z para o fluido de interesse deve-se seguir o seguinte

procedimento:

- 1) Determinam-se os valores de T_r e P_r para as condições de temperatura e pressão desejadas;
- 2) Com as constantes para o fluido simples, resolve-se a equação (E-21) para V_r , sendo que este é o volume para o fluido simples, observando que deve-se escolher sempre o menor valor para assegurar que este seja o volume da fase líquida;
- 3) A partir dos valores de T_r , P_r e do V_r , determinado no item 2, calcula-se o valor de $Z^{(0)}$;
- 4) Repete-se os itens de 1 a 3, porém agora empregando as constantes para o fluido de referência, o que fornece o valor de $Z^{(r)}$;
- 5) Com os valores de $Z^{(0)}$ e $Z^{(r)}$ calcula-se o valor de Z , através da equação (E-21), utilizando o fator acêntrico real do fluido de interesse e o seu valor para o fluido de referência, fornecido na Tabela E-1.

Com o valor de Z obtido pelo método acima, pode-se facilmente chegar ao valor do volume do fluido na fase líquida, pela relação:

$$V = \frac{ZRT}{P} \quad (E-25)$$

O método numérico utilizado para resolução da eq. (E-21) foi o Método de Newton, com valor inicial igual a 10^{-8} para garantir que a primeira raiz encontrada fosse sempre positiva e a menor possível.

Obtenção do Δu^v :

Para o cálculo dessa energia de vaporização, emprega-se a definição das funções de partida na Termodinâmica (Modell, 1983), onde uma função de partida é definida como a diferença entre o valor de uma determinada propriedade num estado qualquer e seu valor no estado de gás ideal a uma mesma temperatura. O volume ocupado pela substância no estado ideal, V^0 , pode ser determinado a partir da equação dos gases ideais, onde nas condições de temperatura e pressão de interesse tem-se:

$$V^0 = \frac{RT}{P} \quad (E-26)$$

A função de partida da energia está relacionada à energia de vaporização pela relação (Prausnitz, 1986; Modell, 1983):

$$\Delta u^v = U^{GI} - U^L = -(U^L - U^{GI}) = -[U(T, V) - U^0(T, V)] \quad (E-27)$$

Como as funções de partida preservam entre si as mesmas relações estabelecidas pela Termodinâmica (Modell, 1983), tem-se que:

$$\Delta U = \Delta A + T \cdot \Delta S \quad (E-28)$$

então:

$$U(T, V) - U^0(T, V^0) = [A(T, V) - A^0(T, V^0)] + T \cdot [S(T, V) - S^0(T, V^0)] \quad (E-29)$$

Da Termodinâmica é conhecida uma expressão que permite o cálculo da função de partida da energia de Helmholtz a partir de uma equação explícita em termos de pressão (Modell, 1983):

$$A(T, V) - A^0(T, V^0) = - \int_{V^0}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) \cdot dV + RT \ln \frac{V^0}{V} \quad (\text{E-30})$$

sabendo-se que:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad (\text{E-31})$$

Então a equação (36) pode ser diferenciada em relação a T, com V constante, para obter a função de partida para a entropia,

$$S(T, V) - S^0(T, V^0) = \frac{\partial}{\partial T} \int_{V^0}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) \cdot dV - R \ln \frac{V^0}{V} \quad (\text{E-32})$$

Substituindo as equações (E-30) e (E-32) na equação (E-29), obtém-se a expressão para Δu^V em função de uma equação de estado:

$$\Delta u^V = - \int_{V^0}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) \cdot dV + T \cdot \frac{\partial}{\partial T} \int_{V^0}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) \cdot dV \quad (\text{E-33})$$

Ou, para que seja possível a utilização da equação de B-W-R na forma reduzida,

$$\Delta u^V = -RT_c \int_{V_r}^V \left(P_r - \frac{T_r}{V_r} \right) \cdot dV_r + T_r \cdot \frac{\partial}{\partial T_r} \int_{V_r}^V \left(P_r - \frac{T_r}{V_r} \right) \cdot dV_r \quad (\text{E-34})$$

Substituindo a expressão da equação de B-W-R na forma reduzida em um dos termos integrais da equação (E-33), obtém-se:

$$\int_{\infty}^v \left(P_r - \frac{T_r}{V_r} \right) \cdot dV_r = T_r \left\{ -\frac{B}{V_r} - \frac{C}{2V_r} - \frac{D}{5V_r^5} + \frac{c_4}{2\gamma T_r^3} \left[-\beta - 1 + \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \cdot e^{-\gamma/V_r^2} \right] \right\} \quad (E-35)$$

Voltando esta expressão à equação (E-33), derivando em relação a T_r , vem:

$$\frac{\Delta u^v}{RT_c} = T_r \cdot \left\{ -\frac{b_2 + \frac{2b_3}{T_r} + \frac{3b_4}{T_r^2}}{V_r T_r} - \frac{c_2 - \frac{3c_3}{T_r^2}}{2T_r V_r^2} + \frac{d_2}{5T_r V_r^5} + 3E \right\} \quad (E-36)$$

onde

$$E = \frac{c_4}{2\gamma T_r^3} \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \cdot e^{-\gamma/V_r^2} \right] \quad (E-37)$$

Para o cálculo da expressão:

$$\frac{\Delta u^v}{RT_c} = -\frac{(U - U^0)}{RT_c} \quad (E-38)$$

deve ser empregado um método semelhante ao utilizado para a determinação do fator de compressibilidade:

1) Com os valores de T_r e P_r obtém-se o valor de $V_r^{(0)}$ pelo método anterior, então

calcula-se o valor de $\left[(U - U^0) / RT_c \right]^{(0)}$, com as equações (E-36), (E-37) e (E-38)

utilizando as constantes para o fluido simples;

2) Analogamente, com os valores de T_r e P_r obtém-se o valor de $V_r^{(r)}$ e determina-se o

valor de $\left[\frac{(U - U^0)}{RT_c} \right]^{(r)}$, com as equações (E-36), (E-37) e (E-38) utilizando as constantes para o fluido de referência;

- 3) Determina-se então $\left[\frac{(U - U^0)}{RT_c} \right]$ para o fluido de interesse por uma expressão na forma da expressão (E-20):

$$\frac{(U - U^0)}{RT_c} = \left[\frac{(U - U^0)}{RT_c} \right]^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} \left\{ \left[\frac{(U - U^0)}{RT_c} \right]^{(r)} - \left[\frac{(U - U^0)}{RT_c} \right]^{(0)} \right\} \quad (E-39)$$

- 4) Com este valor obtido, pode-se determinar o valor de Δu^v :

$$\Delta u^v = - \left[\frac{(U - U^0)}{RT_c} \right] \cdot RT_c \quad (E-40)$$

O método mostrado acima foi utilizado especificamente para determinação do Parâmetro de Solubilidade do Esqualano na fase líquida, já que para todos os outros hidrocarbonetos utilizados neste trabalho foram utilizados os parâmetros anteriormente determinados por Won em 1986, que estão mostrados na tabela abaixo:

Tabela E-2 - Parâmetros de Solubilidade de Hidrocarbonetos

Parâmetro de Solubilidade de Compostos Parafínicos [(cal/mol ³) ^{0,5}]		
Componente	δ_L	δ_s
C ₁₄ H ₃₀	7,92	9,64
C ₂₀ H ₄₂	8,09	10,0
C ₂₄ H ₅₀	8,17	10,2
C ₂₈ H ₅₈	8,22	10,3
C ₃₂ H ₆₆	8,27	10,4
C ₃₆ H ₇₄	8,31	10,5
Esqualano*	7,99	9,79

O dado contido na Tabela E-2 referente ao composto Esqualano, foi calculado pelo método exposto acima para a fase líquida, já para o cálculo do Parâmetro de Solubilidade para a fase sólida, duas alternativas foram consideradas:

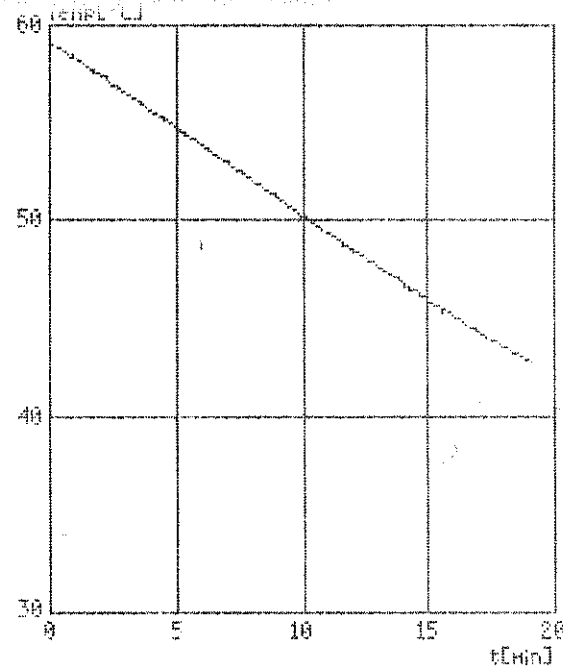
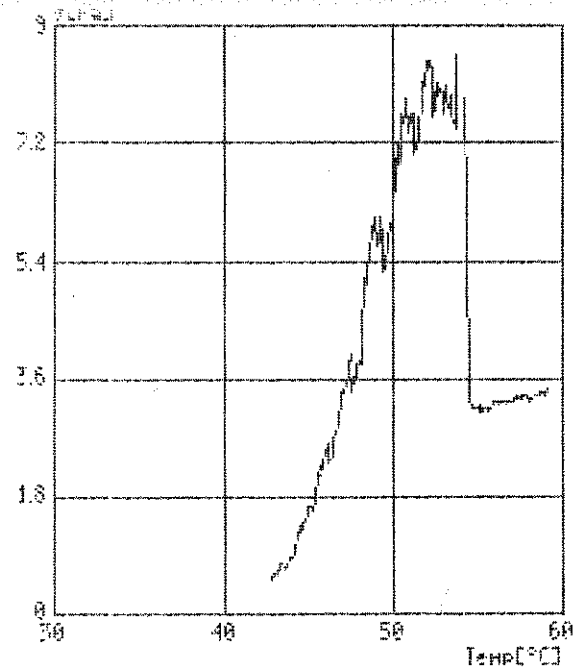
1. Calcular o valor da variação de energia não da liquefação até o estado de gás ideal (Δu^v), mas da passagem da fase sólida até o estado de gás ideal, ou seja, da sublimação (Δu^s);
2. Correlacionar o valores obtidos por Won para o Parâmetro de Solubilidade da fase líquida com os valores obtidos para a fase sólida, determinando assim δ_s a partir do δ_L .

Como a correlação dos parâmetros da fase líquida com os da fase sólida apresentou uma linearidade praticamente perfeita (Coeficiente de Correlação igual a 0,9998) optou-se pela segunda alternativa.

As demais propriedades físicas necessárias à modelagem encontram-se na Tabela III-2.

Anexo 1

Encontram-se nesse anexo algumas das análises de Viscosimetria realizadas para todos os sistemas binários estudados no presente trabalho.



DEF/FEM-UNICAME

Operator:

Domingos

Substance:

C28H58 +

C14H32

Test No.:

am. 5B - xp

45,60

Test of:

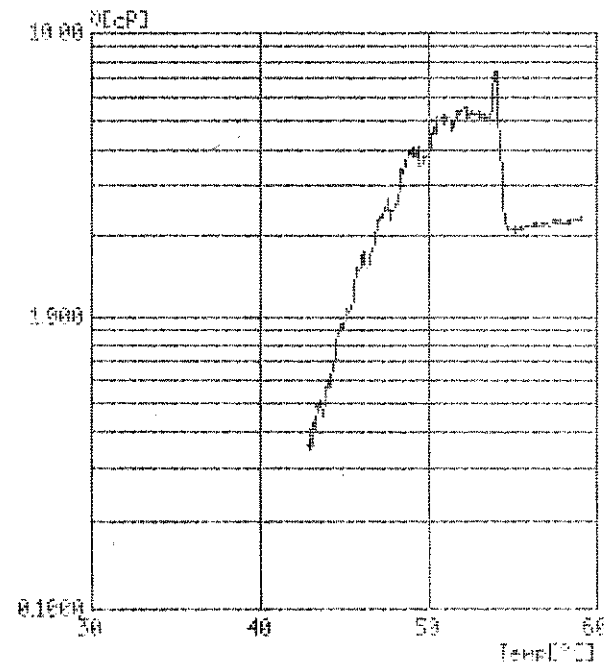
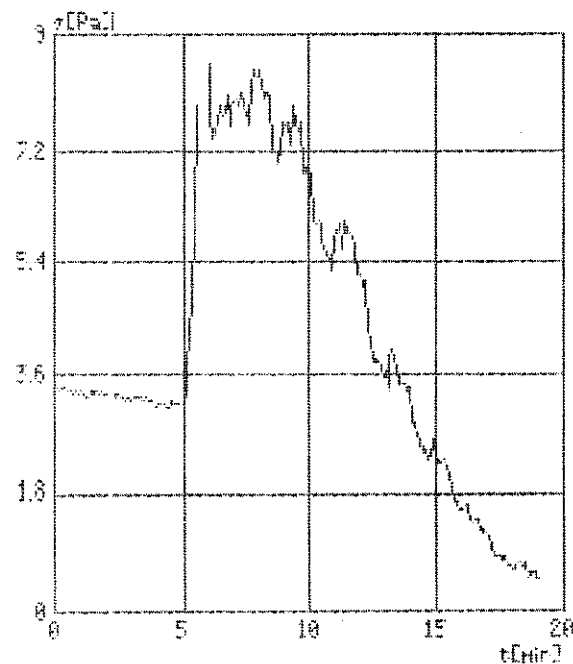
22.Nov.1994

System:

CV230/P045

Temperature:

60,00°C



----- C1428-5.R.01

[illegible]

DEF/FEN-1100945

Operator:

Dominguez

Substances:

028HS8 +

014HSX

Test No.:

am, 65 - x=

58450

Test off:

22 Nov 1994

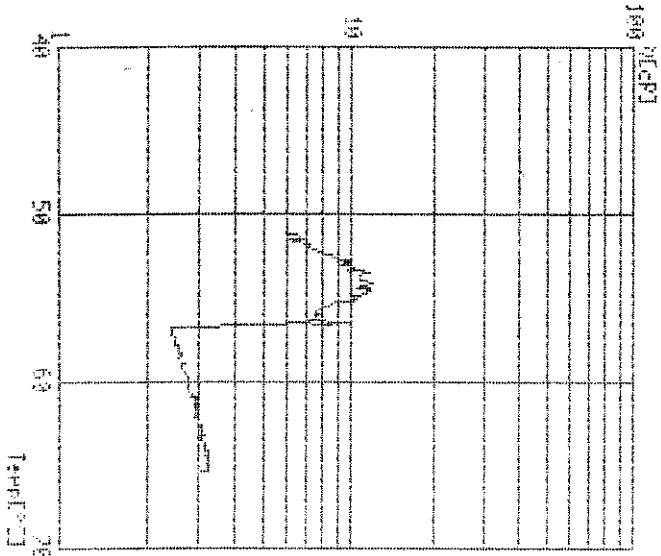
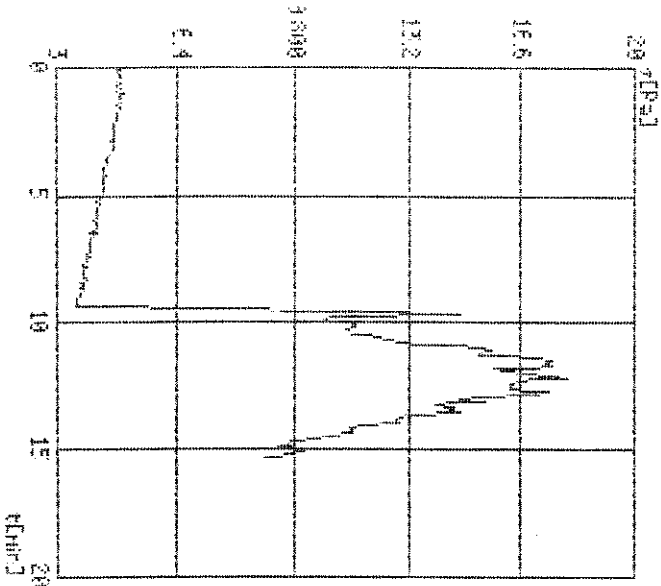
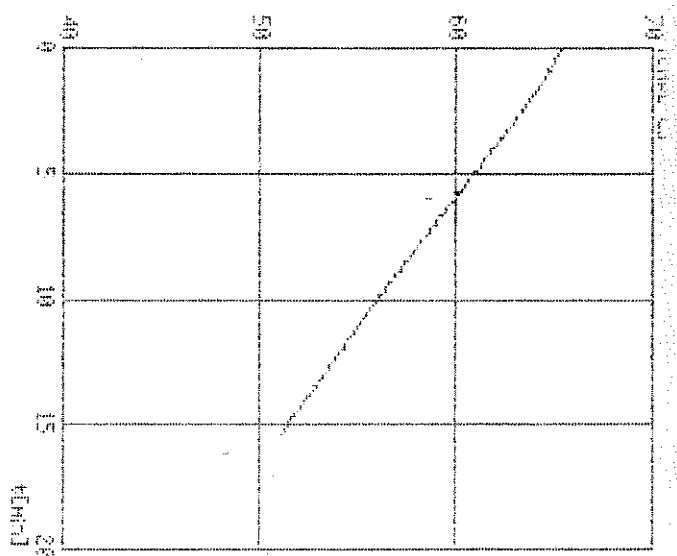
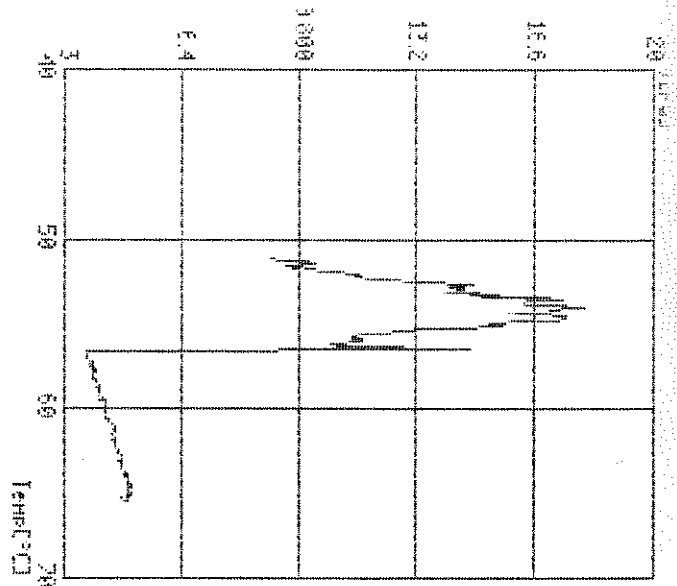
System:

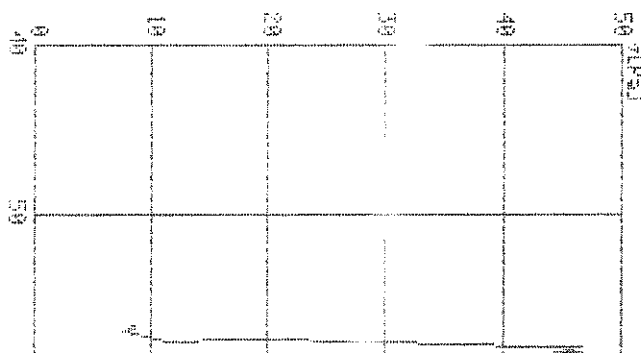
0V230/1045

Temperature:

65.000

01428-6.601





DEP/FEM-000000

Operator:

Dominguez

Substance:

C28H58 +

C14H30

Test No.:

am. 28 - 32

10.20

Test of:

22-Nov-1994

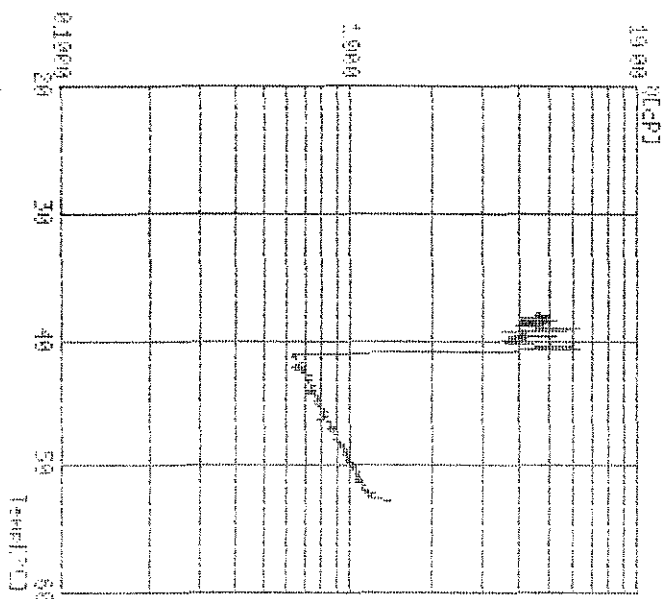
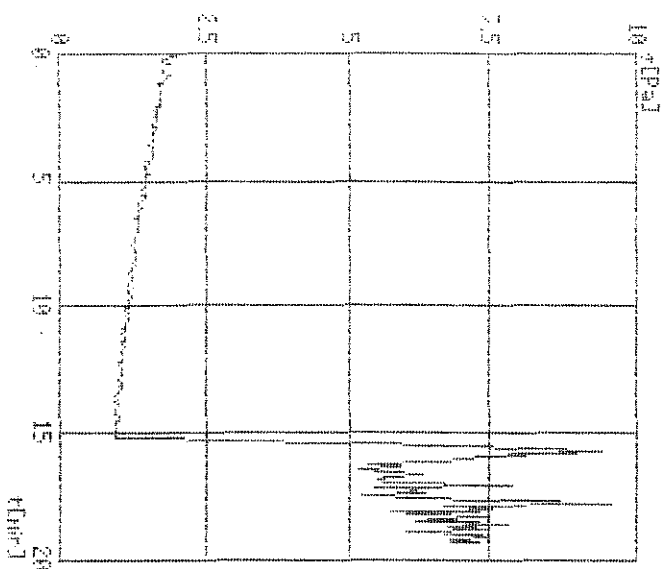
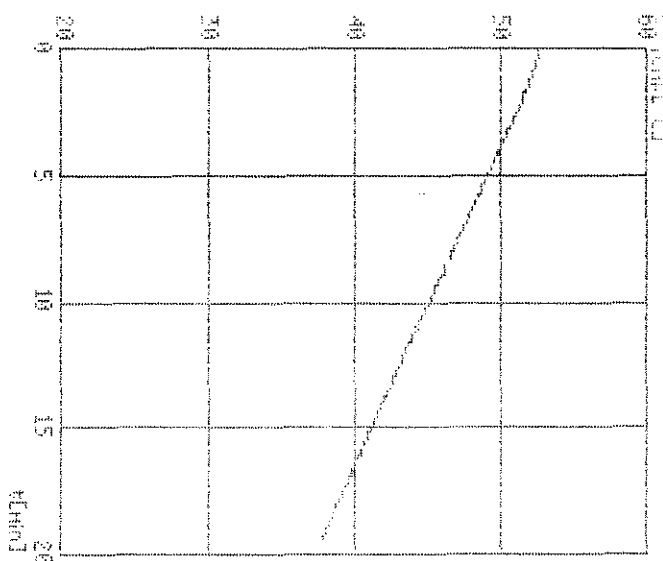
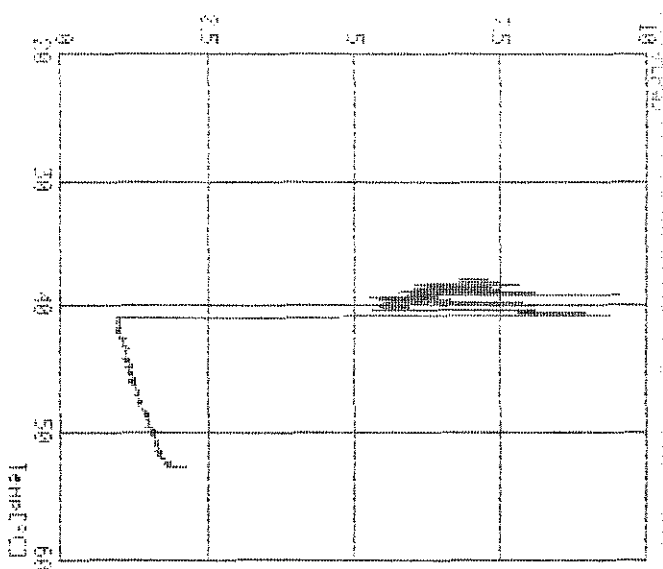
System:

CY290/T045

Temperature:

50.000

0420-2.R01



HPM-20-21

Segment number 1 of type 'Tau/T' is defined as :
Temperature from 50.0xC to 20.0xC at D = 1500 1/s in 40.00 min .
480 steps are defined, 233 are actually present.

Eta(min)=0.6332 Eta(max)=6.390 Eta=1.645 s(n-1)=1.495

[illegible]

DBF/FEM-11009MF

Operator:

Domingos

Substance:

028H58 +

014H30

Test No.:

am. TB - X=

20480

Test of:

22 Nov 1994

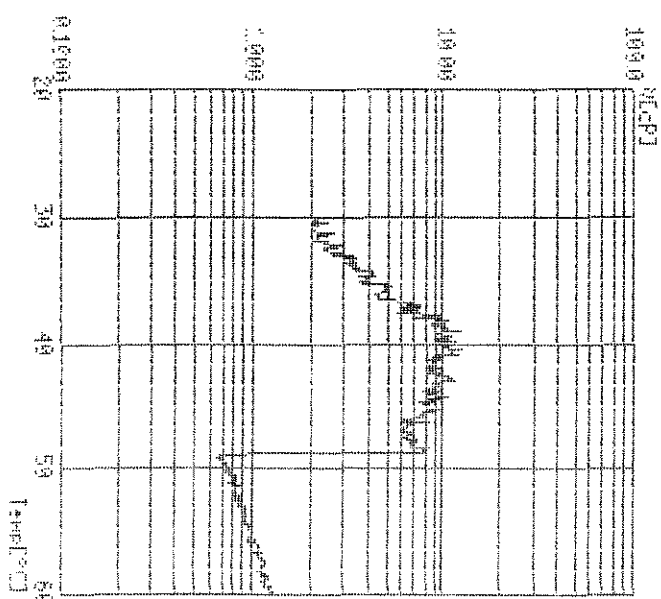
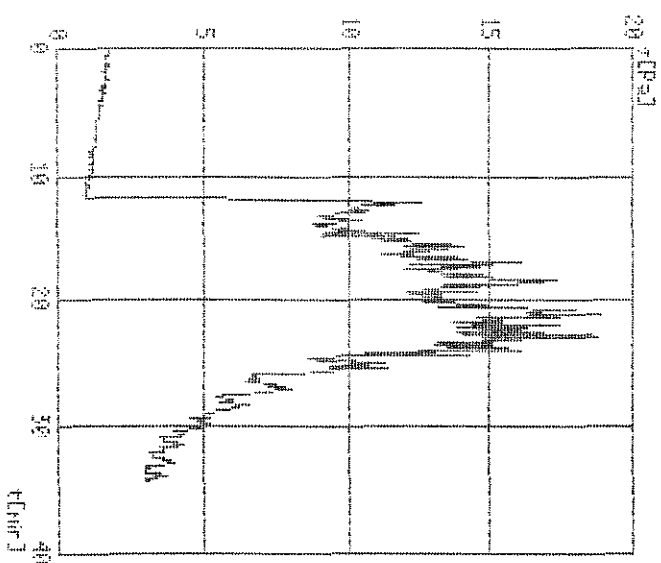
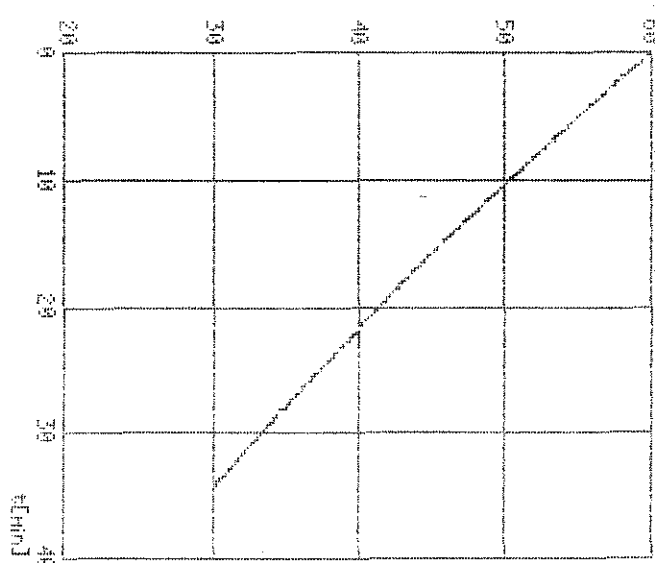
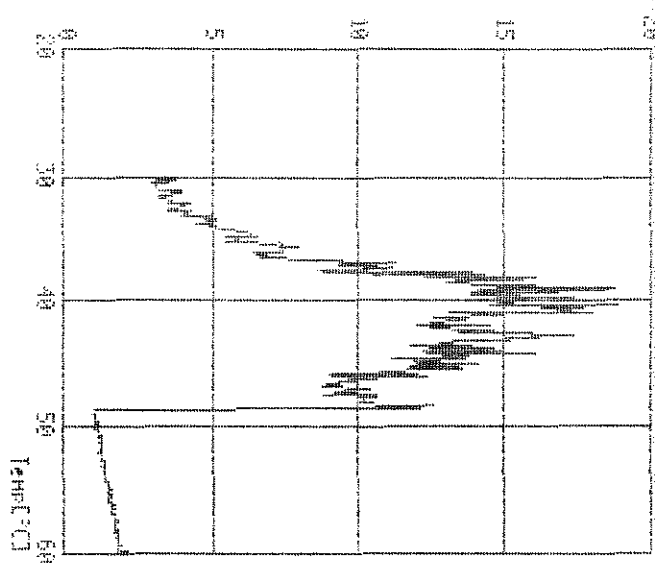
System:

CV200/F045

Temperature:

64.000

----- 01428-3.R01



Date : 22.Nov 1994 Testdate : 22.Nov 1994
Substance : C28H58 + C14H30
Test number : am. 3B - x= 20.80
Operator : Domingos
Sensor : P045 Meas. system : CV20C
%Tau : 100% %D : 100%
Factor A : 5.860 Factor M : 4.370 Gap : 0.250 mm
Data stored in file A:\C1428-3.ROT

Segment number 1 of type 'Tau/T' is defined as :
Temperature from 60.0xC to 30.0xC at D = 1500 1/s in 40.00 min .
480 steps are defined, 412 are actually present.

Apparent viscosity:
Eta(min)=0.6484 Eta(max)=12.58 Etam=4.618 s(n-1)=3.580

Point	Tau[Pa]	D[1/s]	Eta[cP]	Temp[xC]	t[min]
1	2.101	1499.000	1.402	59.9	0.00
2	1.811	1499.000	1.208	59.8	0.08
3	1.799	1500.000	1.200	59.7	0.16
4	1.811	1499.000	1.208	59.6	0.25
M E S S A G E					
3 Press ESC to cancel printing, any other key will continue ...					
137	1.073	1500.000	0.715	49.2	11.35
138	0.972	1500.000	0.648	49.0	11.44
139	1.028	1500.000	0.686	48.9	11.52
140	1.028	1500.000	0.686	48.9	11.60
141	1.006	1500.000	0.671	48.8	11.68
142	1.922	1500.000	1.281	48.7	11.77
143	9.835	1500.000	6.558	48.6	11.86
144	9.913	1499.000	6.614	48.6	11.94
145	11.790	1500.000	7.862	48.6	12.02
146	11.700	1501.000	7.798	48.5	12.10
147	12.580	1500.000	8.390	48.3	12.18
148	10.640	1499.000	7.097	48.3	12.27
149	10.580	1500.000	7.055	48.2	12.36
150	10.220	1500.000	6.810	48.2	12.44
151	9.992	1500.000	6.661	48.1	12.52
152	10.200	1500.000	6.804	48.0	12.60
153	10.130	1499.000	6.753	47.8	12.68
154	10.700	1501.000	7.128	47.8	12.77
155	10.280	1498.000	6.863	47.8	12.86
156	10.640	1499.000	7.096	47.6	12.94
157	10.160	1499.000	6.778	47.6	13.02
158	8.852	1499.000	5.907	47.5	13.10
M E S S A G E					
3 Press ESC to cancel printing, any other key will continue ...					

DDP/TEM-UNIDUNE

Operator:

Domingos

Substances:

C28H58 +

C14H30

Test No.:

am. 4B - X=

30.70

Test of:

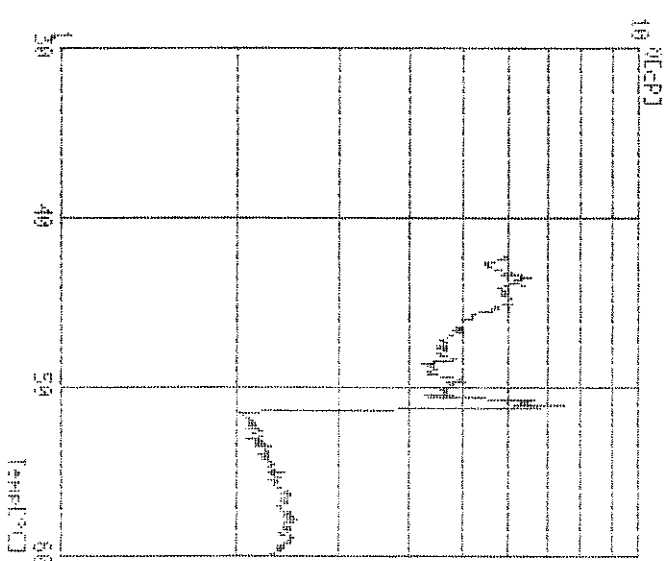
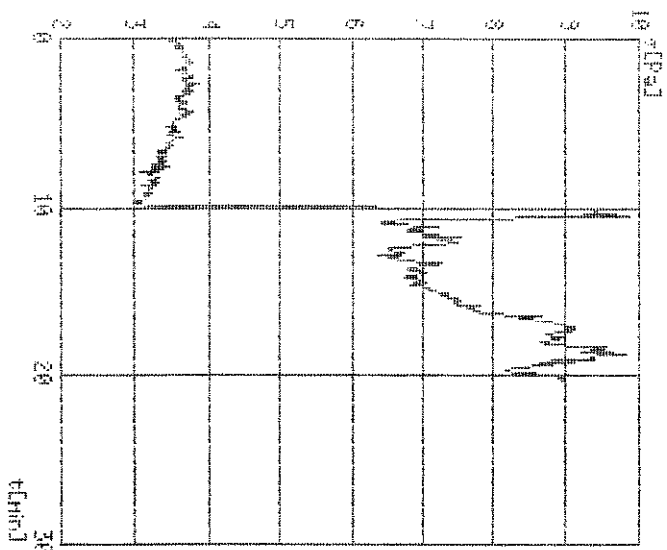
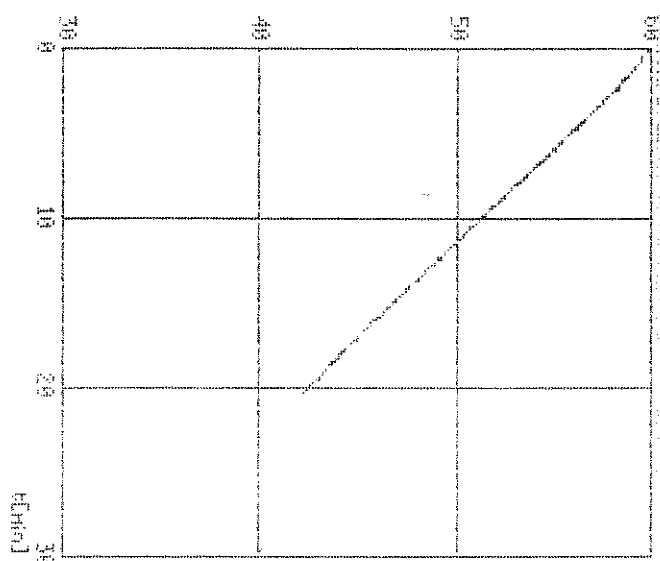
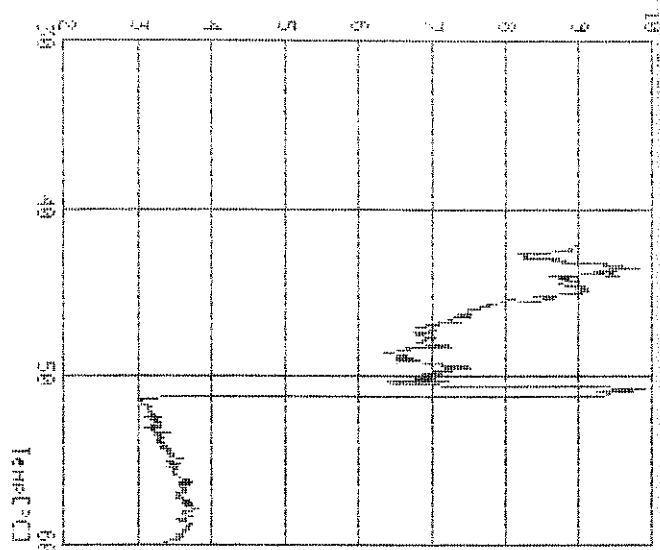
22.Nov 1994

System:

CV200/T045

Temperature:

60.000



----- C1428-4.F01

```

Date       : 22.Nov 1994      Testdate      : 22.Nov 1994
Substance  : C28H58 + C14H30
Test number: am. 4B - x= 30.70
Operator   : Domingos
Sensor     : PB45             Meas. system: CV20C
%Tau       : 100%            XD              : 100%
Factor A   : 6.860           Factor M    : 4.370      Gap : 0.250 mm
Data stored in file A:\C1428-4.ROT

```

Segment number 1 of type 'Tau/T' is defined as :
Temperature from 60.0xC to 30.0xC at D = 1500 1/s in 40.00 min .
480 steps are defined, 244 are actually present.

Apparent viscosity:
Eta(min)=2.028 Eta(max)=7.429 Eta_m=3.819 s(n-1)=1.564

[illegible]

DEF/TEM-UNICONE

Operator:
Domingos

GB balance:
028858 +
014H32

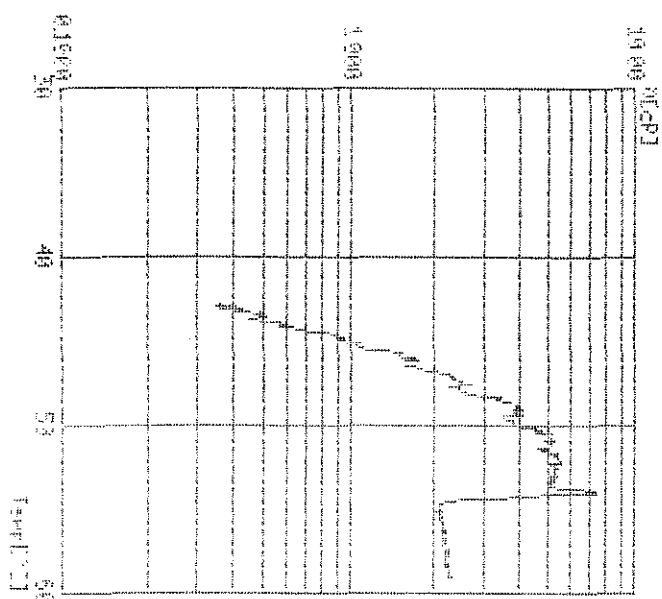
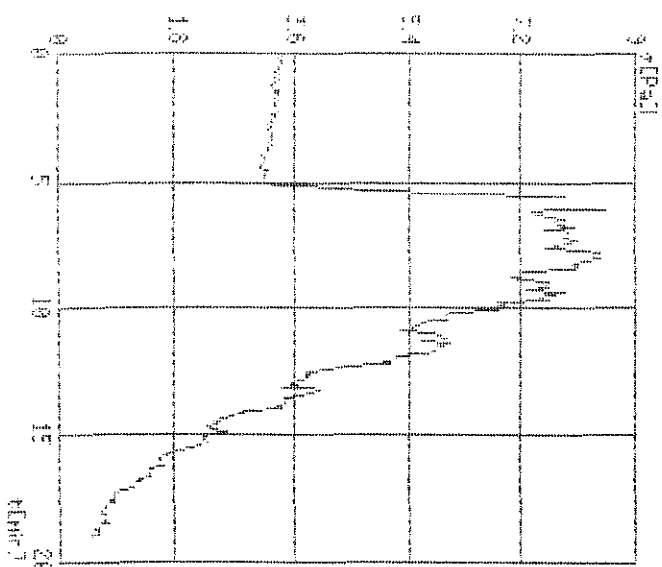
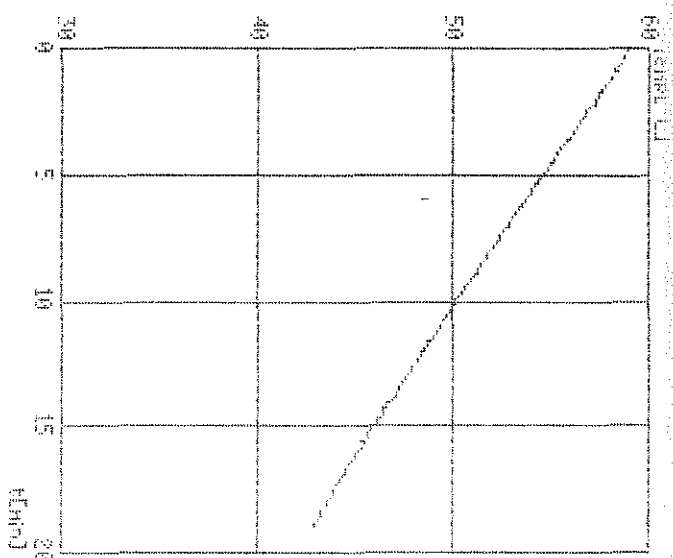
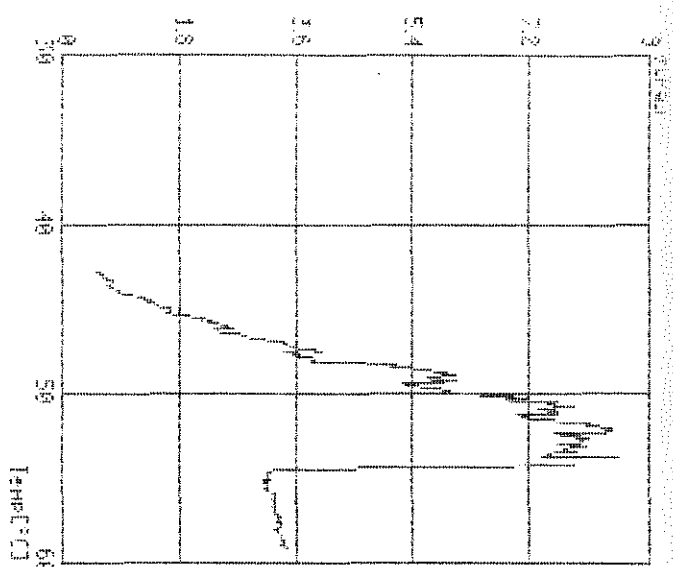
Test No.:
am. 58 - 32
42660

Test of:
22.100 1934

System:
01230/P045

Temperature:
60.0°C

3420-5.R01



[illegible]

DEI/TEM-UNICORE

Operator:

Donduroz

Substance:

O28H50 +

O4H30

Test No.:

adm. 68 - x=

50.50

Test on:

22 Nov 1994

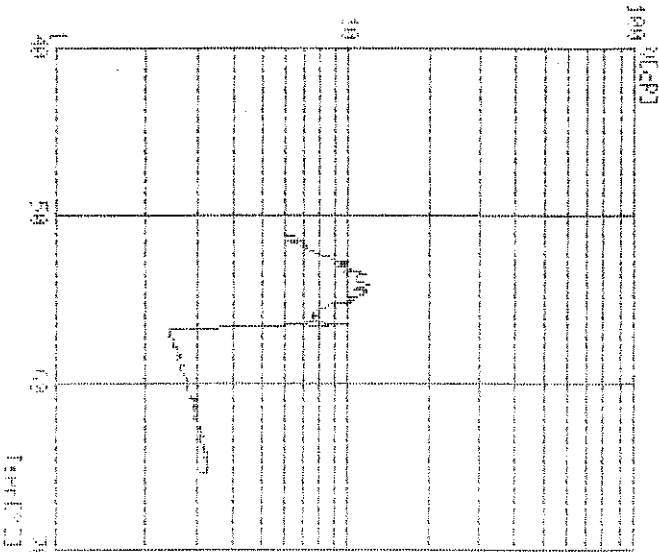
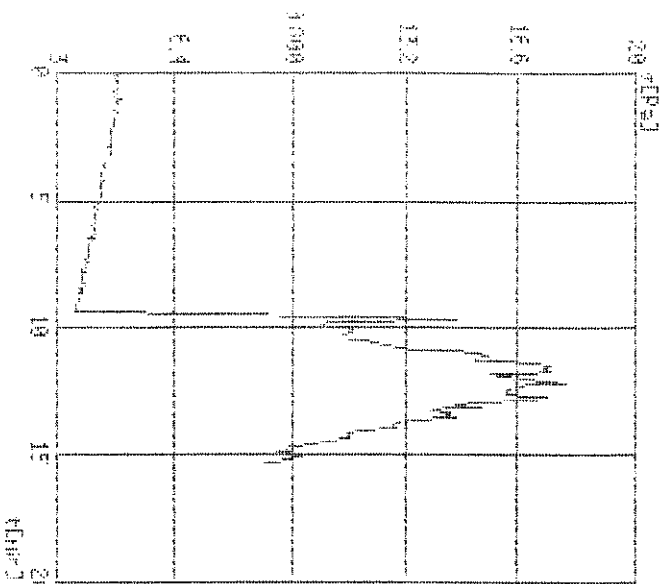
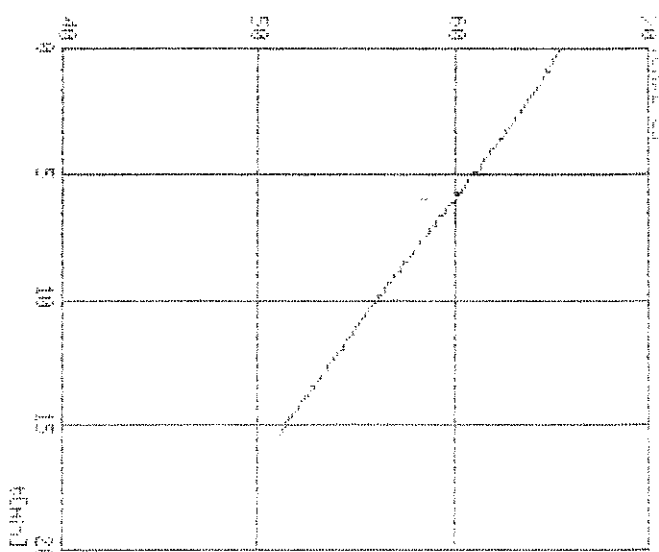
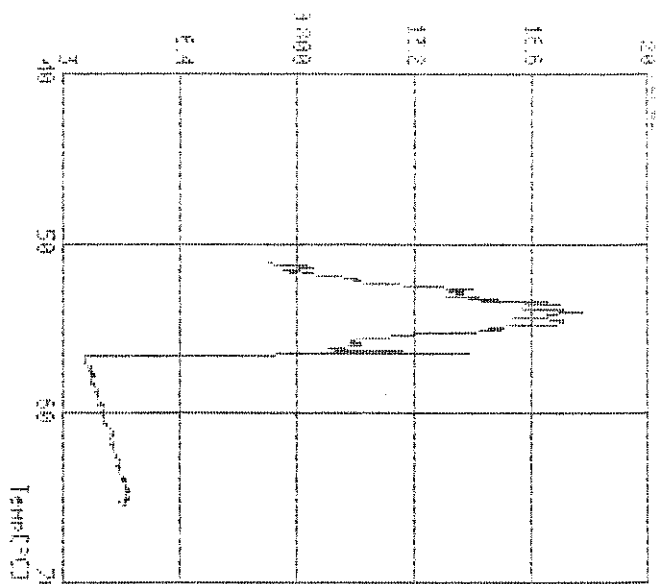
System:

OY230/T045

Temperature:

62.6°C

01420-6.F01



Date : 22.NOV 1994

Substance : C28H58 + C14H30

Test number : am. 68 - N = 50.50

Operator : Dmings

Sensor : PG45

Meas. system : CV20C

%D : 100%

Factor M : 4.370

Sap : 0.250 mm

Data stored in file A:\C1428-6.R01

Segment number 1 of type 'Tau/T' is defined as :

Temperature from 65.0XC to 35.0XC at D = 1500 1/s in 40.00 min .

480 steps are defined, 185 are actually present.

Apparent viscosity:

Eta(max)=12.04 Eta=5.244 Eta(min)=3.195

Point Tau[Pa] D[1/s] Eta[CP] Temp[XC] t[min]

1	4.593	1499.000	3.065	65.3	0.00
2	4.795	1499.000	3.198	65.4	0.08
3	4.772	1499.000	3.183	65.3	0.16
4	4.772	1499.000	3.183	65.2	0.25

3 Press ESC to cancel printing, any other key will continue ...

93	3.822	1500.000	2.549	58.3	7.65
94	3.901	1499.000	2.602	58.3	7.76
95	3.800	1500.000	2.534	58.2	7.84
96	3.789	1500.000	2.525	58.1	7.92
97	3.789	1499.000	2.528	58.0	8.02
98	3.811	1499.000	2.542	57.9	8.10
99	3.778	1499.000	2.520	57.9	8.18
100	3.878	1500.000	2.586	57.8	8.26
101	3.833	1501.000	2.555	57.7	8.34
102	3.722	1500.000	2.482	57.6	8.43
103	3.778	1499.000	2.521	57.5	8.52
104	3.755	1499.000	2.505	57.5	8.60
105	3.722	1499.000	2.483	57.4	8.68
106	3.744	1499.000	2.497	57.3	8.76
107	3.677	1500.000	2.451	57.3	8.85
108	3.655	1500.000	2.437	57.2	8.93
109	3.632	1500.000	2.422	57.0	9.01
110	3.610	1500.000	2.407	57.0	9.10
111	3.632	1500.000	2.422	56.9	9.18
112	3.599	1500.000	2.399	56.8	9.27
113	3.632	1500.000	2.421	56.7	9.35
114	7.723	1501.000	5.147	56.6	9.43

3 Press ESC to cancel printing, any other key will continue ...

